

MÁRCIA CRISTINA KUTZ

**COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DERIVADOS DA MATRIZ LAMELAR ÓXIDO
DE MANGANÊS DE FASE TIPO-BIRNESSITA (δ -MnO₂):
BIRNESSITA DE HEXILAMÍNIO e BIRNESSITA DE
TRIS(ETILENODIAMINA)COBALTO(III)
(e estudos com outros sistemas com complexos e aminas)**

Dissertação apresentada como requisito
parcial para obtenção do título de Mestre
em Química Inorgânica, no Programa de
Pós-Graduação em Química, da UFPR -
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2003

TERMO DE APROVAÇÃO

**COMPOSTOS DE INTERCALAÇÃO DERIVADOS DA MATRIZ LAMELAR
ÓXIDO DE MANGANÊS DE FASE TIPO-BIRNESSITA: BIRNESSITA DE
HEXILAMÍNIO E BIRNESSITA DE TRIS(ETILENODIAMINA)COBALTO(III)**

por

MARCIA CRISTINA KUTZ

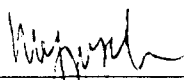
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

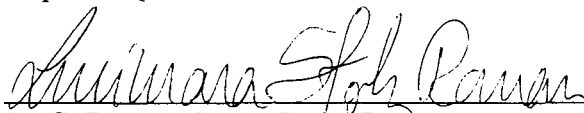
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

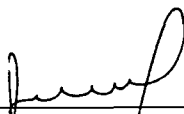
Orientador:



Prof. Dr. Fernando Wypych
Deptº de Química – UFPR



Profª. Drª. Lucimara Stoltz Roman
Deptº de Física - UFPR



Profª. Drª. Shirley Nakagaki
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 24 de novembro de 2003.

RESUMO

Esta dissertação trata do trabalho sobre compostos de intercalação, onde a estrutura principal é o óxido de manganês lamelar de fase do tipo birnessita. A introdução é uma revisão da literatura atual sobre o trabalho desenvolvido com óxidos de manganês. Nela são definidos os termos, os métodos gerais de síntese e análise e as utilidades práticas dos óxidos de manganês. Após a introdução, todo o texto trata do rumo principal deste trabalho. Este consiste na síntese do óxido de manganês lamelar na fase birnessita, chamada aqui de matriz. Depois segue a descrição das reações de intercalação de cátions convidados nesta matriz carregada negativamente. A confirmação dos resultados foi baseada principalmente em medidas de difração de raios-x de pó. Estas foram complementadas com medidas de FTIR, UV-vis, XPS, TGA/DSC e análise TEM. Os sucessos de intercalação nesta matriz hospedeira do tipo birnessita foram evidentes com o cátion hexilamínio, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, e com o cátion D-tris(etilenodiamina)cobalto(III), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$, onde o espaçamento interplanar basal obtido foi 17,46 Å e 9,47 Å, respectivamente, {HeA}birn e {<Co>}birn, dentre outros sistemas investigados. A capacidade de troca iônica desta matriz foi determinada (com o auxílio da análise térmica e XPS) e é comparável com a literatura, assim como sua estequiometria de composto de valência mista $\text{Na}_x\text{Mn}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{O}_2$ tão interessante devido às suas propriedades magnéticas e aplicações em baterias. O número de oxidação médio do manganês foi assim determinado por XPS. Conseguiu-se provar que a intercalação de espécies maiores do que cátions metálicos é possível nesta matriz hospedeira. Estas investigações permitiram a síntese de compostos de intercalação (nanocompósitos), os quais podem ser precursores para a obtenção de novos materiais, ou com um maior espaçamento interlamelar ou com novas propriedades.

ABSTRACT

This dissertation is a Master's research about intercalation compounds, where the principal structure is the layered manganese oxide birnessite-like phase. First Chapter is the Introduction, which is a review of the recent studies carried out elsewhere with manganese oxide. The remaining part of the dissertation gives details of the present work about the layered manganese oxide birnessite-like phase, hereafter called "host matrix". The Second Chapter describes the intercalation reactions of hosted cation in this negatively charged matrix. The next Chapter results describes the results obtained on the properties and structure of the manganese oxide birnessite-like phase through the measurements made by FTIR, Uv-Vis, XPS, TGA/DSC and the analysis through X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The positive effects of intercalation on this host matrix are evident with cation hexilamminium, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, ($\{\text{HeA}\}\text{birn}$) and with cation D-tris(ethylenediamine)cobalt(III), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$, ($\{\text{Co}\}\text{birn}$) whose interlayer spacing are 17,46 Å e 9,47 Å, respectively. The cation-exchange capacity of the host matrix as determined by XPS and TGA/DSC is comparable with the earlier reported values. The stoichiometry of mixed valence $\text{Na}_x\text{Mn}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{O}_2$ is very interesting one due to its magnetic properties as well as applications in batteries. The manganese mean oxidation number was so-determined by XPS. The intercalation of guest kind greater than metals cations is possible in this host matrix. This study gives the synthesis of intercalation compounds (nanocomposites), which could be new precursors for the manufacture of new materials with either large interlayer spacing or new materials or with new properties.

DEDICATÓRIA

“Só não existe o que não pode ser imaginado”
(Albert Einstein)

*Ao Rudolf Lessman,
físico, com muito amor e admiração.*

PREFÁCIO

É interessante salientar que o corpo desta dissertação traz os novos compostos modelo para futuras reações tendo-se como matriz hospedeira o óxido de manganês lamelar de fase do tipo birnessita e os apêndices mostram os primeiros ensaios para entender o sistema estudado.

Os apêndices em grande número de páginas no final desta dissertação tratam em maior parte sobre vários tipos de ensaios de intercalação com diferentes complexos e polímeros ou surfactantes. Porém, sabe-se que o trabalho que está descrito nos apêndices poderia ser aperfeiçoado com outras rotas, e caso outro pesquisador tenha disponibilidade de tempo é conveniente insistir em várias etapas com estes sistemas, que podem também ser ainda submetidos a diferentes tipos de análises, como até mesmo medidas magnéticas ou de supercondutividade (não realizadas durante este trabalho de dois anos).

Durante uma conversa com um professor doutor no Instituto Leibniz, durante minha viagem à Alemanha por quarenta e cinco dias, apresentei brevemente esta dissertação e meu trabalho ganhou atenção especial quando surgiram idéias de colaboração. Sistemas lamelares podem ou não apresentar supercondutividade, e o pesquisador da Alemanha sugeriu que eu poderia comparar novas medidas, como de supercondutividade do meu manganato com as interpretações dadas aos cupratos investigados por ele. O trabalho poderia ser feito em conjunto, com dois sistemas de elementos diferentes. No entanto, não podia-se aceitar este tipo de projeto quando um estudante brasileiro pensa em ir para o exterior, pois este tipo de pesquisa também pode ser realizado aqui no Brasil, e o ministério da Ciência e Tecnologia através de banca de seleção talvez não liberaria um brasileiro para realizar este trabalho fora do país com bolsa integral.

Agora outros temas mais voltados para a área de Físico-Química estão sendo analisados, pois a comunidade científica da Alemanha não concede a isso atenção especial, então a idéia poderia sair do Brasil e ter grande apoio por este professor renomado. Conversamos sobre isto e muito mais durante quatro horas, tornando-se possível adquirir uma incrível experiência da forma como pensam alguns cientistas alemães. A visita ao instituto ainda continuou no dia seguinte com outro professor, mas da Microscopia eletrônica, também de grande interesse para compostos lamelares, mas não muito aprofundada no corpo desta dissertação em virtude de não se ter disponível na universidade equipamento de microscopia em bom estado de funcionamento na época das medidas.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço com muita satisfação ao meu pai, que na sua humilde profissão de pedreiro, mesmo tendo sofrido um acidente enquanto trabalhava consertando um telhado de uma casa no ano de 1998, fez questão de continuar me dando suporte financeiro para terminar a graduação e chegar ao mestrado. De qualquer maneira, ministrei aulas em escolas estaduais no primeiro semestre de 2003, e foi uma experiência reveladora estando no meio de diferentes personalidades de alunos.

Ao Rudolf Lessmann, físico, que conheci no meio da graduação, e vem me incentivando até o final do mestrado, com muita dedicação e ajuda nas idéias e medidas. Agradeço pela companhia (*meinen herzlichen Verlobte*), e compreensão, enquanto eu dedicava meu tempo aos trabalhos.

Minha querida mãe Maria Mendes Kutz, sou grata pela nossa grande amizade e conversas tranquilizadoras.

Ao meu irmão Marcelo Kutz, técnico em Informática, que desejo que um dia se aproxime do meio acadêmico, meu obrigada pelo empréstimo de seu computador eficiente.

Memórias póstumas ao meu vô e padrinho José Francisco Mendes, da Bahia, que partiu deste mundo, enquanto eu confeccionava esta dissertação no mês de setembro deste ano. Admirei sua perspectiva frente ao mundo na educação de seus filhos

Orientador Prof. Dr. Fernando Wypych pelas sugestões acatadas para o direcionamento deste trabalho, obrigada pela grande oportunidade de investigações neste mundo espetacular dos óxidos de manganês.

Ao colega amigo Gregório Carbajal bem-vindo do México e sempre disposto a ajudar e discutir sobre idéias, ambos fizemos sinteticamente as matrizes hospedeiras que usamos.

À minha doce amiga Ana Paula Franco, que desejo um belo futuro.

Aos técnicos da Química, Rogério da Analítica e Rogério da Inorgânica, e da Física, Elias e Rubens.

Aos professores da Física e da Química que contribuíram para a minha formação.

Ao Prof. Dr. João Carlos Cunha pela doação de diferentes complexos para testes.

Aos professores do exame do exame de qualificação, Prof. Dr. João Batista Marques Novo, Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich, Prof. Dr. Fábio Souza Nunes, pelas maravilhosas observações.

Ao avaliador do relatório anual, Prof. Dr. Aldo Zarbin, meu professor de duas disciplinas de Química do Estado Sólido, pelas críticas de redação.

Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner pelas dicas sobre XPS, e seu aluno Cássio Morita e João Jorge, pelos envios dos dados e determinação das concentrações organizadas.

Ao José Guimarães pelas medidas de XPS e sua esposa Prof. Dra. Maria Aparecida Gomes pelas dicas com o complexo de prata numa conversa na sala do infravermelho.

Ao Prof. Dr. Ney Mattoso Filho pelo auxílio na obtenção das micrografias eletrônicas.

Ao grupo do laboratório de instrumentação de raios-X (LORXI) da Física, pelo auxílio e atenção durante as medidas, esclarecendo dúvidas: Prof. Dr. Irineu Mazzaro, Marcelo Hoenicke e sua namorada Juliana Manica, que me acompanhou até o LNLS em Campinas, onde participamos juntas do minicurso de EXAFS e XANES.

Ao Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD) do departamento de Física pelas medidas de Uv-vis.

Aos professores que compõem esta banca de defesa de mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química e em Física da UFPR.

A Deus pela saúde que permitiu que eu me dedicasse de forma completa aos estudos.

SUMÁRIO GERAL

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE FIGURAS DOS APÊNDICES.....	xviii
LISTA DE TABELAS NOS APÊNDICES.....	xxi
LISTA DE TABELAS NOS ANEXOS.....	xxi
LISTA DE ASSUNTOS NOS APÊNDICES.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxv
I – INTRODUÇÃO.....	1
II – OBJETIVO	42
III – PARTE EXPERIMENTAL.....	43
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
<i>IV.1 – Birnessita de sódio.....</i>	<i>56</i>
IV.1.1 – Caracterização por difração de raios-X.....	56
IV.1.2 – Caracterização por espectroscopia no infravermelho médio.....	62
IV.1.3 – Caracterização por análise térmica.....	63
IV.1.4 – Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	65
IV.1.5 – Determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio.....	68
IV.1.6 – Determinação do número de oxidação médio do manganês na matriz.....	68
IV.1.7 – Microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons	68
<i>IV.2 – Birnessita de sódio com o cátion hexilamínio.....</i>	<i>73</i>
<i>IV.3 – Birnessita de sódio com o cátion tris(etilenodiamina)cobalto(III)</i>	<i>87</i>
V – Conclusões.....	109
VI - Referências Bibliográficas.....	112
APÊNDICES	121
ANEXOS.....	192
LISTA DE CÓDIGOS DAS AMOSTRAS COMENTADAS.....	197

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
LISTA DE FIGURAS DOS APÊNDICES.....	xviii
LISTA DE TABELAS NOS APÊNDICES.....	xxi
LISTA DE TABELAS NOS ANEXOS.....	xxi
LISTA DE ASSUNTOS NOS APÊNDICES.....	xxi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxv
I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1 – MATERIAIS COM ESTRUTURAS LAMELARES.....	1
I.2 – DESCRIÇÃO SOBRE ÓXIDOS DE MANGANÊS.....	2
I.2.1 – ÓXIDOS DE MANGANÊS NO CAMPO DAS BATERIAS.....	2
I.2.2 – EXPANSÃO POR INTERCALAÇÃO.....	3
I.2.3 – OS ÓXIDOS DE MANGANÊS MESOPOROSOS.....	5
I.2.4 – PRECURSORES DE DISPOSITIVOS FUNCIONAIS.....	6
I.2.5 – A ESTRUTURA DA BIRNESSITA.....	8
I.2.6 – Variedades do óxido de manganês.....	9
I.2.6.1 – A todorokita.....	12
I.2.6.2 – Holandita e o Criptomelano.....	13
I.2.6.3 – Espinélio.....	14
I.2.7 – OBTENÇÃO DE FASES TÚNEIS OU LAMELARES.....	15
I.2.7.1 – Derivados da estrutura da birnessita e suas aplicações.....	15
I.2.7.2 – As semelhanças entre a birnessita natural e a birnessita sintética.....	16
I.2.7.3 – Cristalografia dos óxidos de manganês.....	17
I.2.7.4 – A fase buserita instável.....	18
I.2.7.5 – Difração de elétrons unida à difração de raios-X.....	18
I.2.7.6 – Difractometria de monocristal versus difração de elétrons de área selecionada	19
I.2.8 – A QUÍMICA SUAVE DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS.....	20
I.2.8.1 – Baterias e materiais catalíticos.....	22

I.2.8.2 – Métodos tradicionais para síntese de óxidos de manganês.....	23
I.2.8.3 – Dispositivos eletrônicos moleculares e a valência mista.....	24
I.2.9 – ANÁLISES ATUAIS.....	24
I.2.10 – Técnicas empregadas em Ciências do Estado Sólido.....	27
I.2.10.1 – Espectroscopias eletrônicas.....	27
I.2.10.2 – Espectroscopia vibracional.....	29
I.2.10.3 – Difração de elétrons e difração de raios-X.....	33
I.2.10.4 – Microscopias eletrônicas versus difração de raios-X.....	36
I.2.10.5 – Análises térmicas.....	41
II – OBJETIVO	42
II.1 – Objetivo Geral.....	42
II.2 – Objetivos Específicos.....	42
III – PARTE EXPERIMENTAL.....	43
III.1 – Especificação sobre os códigos das amostras.....	43
III.2 – Síntese do óxido de manganês de fase do tipo birnessita.....	43
III.3 – Síntese do cátion hexilamínio.....	47
III.4 – Intercalação sem excesso de sal hexilamínio na Nabirn.....	47
III.5 – Síntese do iodeto de tris(etilenodiamina)cobalto(III) trihidratado ^[62,63]	48
III.6 – Intercalação do cátion D-tris(etilenodiamina)cobalto(III).....	53
III.6.1 – Convidado versus matriz 0,23:1 (0,2:6 mmol).....	53
III.6.2 - Convidado versus matriz 0,08:1 (0,07:6 mmol).....	54
III.7 - Determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio.....	54
III.8 – Determinação do número de oxidação médio do manganês na matriz.....	54
III.9 – Equipamentos	54
III.9.1 Difratomia de raios-X (XRD).....	54
III.9.2 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	55
III.9.3 – Análise térmica (TG/DSC).....	55
III.9.4 – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	55
III.9.5 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	56
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
IV.1 – Birnessita de sódio.....	56
IV.1.1 – Caracterização por difração de raios-X.....	56

IV.1.2 – Caracterização por espectroscopia no infravermelho médio.....	62
IV.1.3 – Caracterização por análise térmica.....	63
IV.1.4 – Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	65
IV.1.5 – Determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio.....	68
IV.1.6 – Determinação do número de oxidação médio do Manganês na matriz.....	68
IV.1.7 – Microscopia eletrônica de Transmissão e difração de elétrons em área selecionada da matriz Nabir ₆	68
IV.2 – Birnessita de sódio com o cátion hexilamínio.....	73
IV.2.1 – Formação de sais hexilamínio	73
IV.2.2 – Caracterização do sal derivado da hexilamina.....	73
IV.2.2.1 – Caracterização por Difração de raios-X.....	73
IV.2.2.2 – Caracterização por espectrometria no infravermelho médio.....	75
IV.2.3 – Intercalado de birnessita de sódio com cátion hexilamínio {HeA,Na}birn.....	77
IV.2.3.1.1 – Caracterização por difração de raios-X.....	77
IV.2.3.1.2 – Caracterização por espectrometria no infravermelho médio.....	80
IV.2.3.1.3 – Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	83
IV.2.3.1.4 – Caracterização por análise térmica (TG/DSC).....	85
IV.3 – Birnessita de sódio com o cátion tris(etilenodiamina)cobalto(III)	87
IV.3.1 – Iodeto de tris(etilenodiamina)cobalto(III) trihidratado [Co ^{III} (en) ₃] ₃ .3H ₂ O.....	87
IV.3.1.1 – Caracterização por difração de raios-X.....	87
IV.3.1.2 – Caracterização por espectroscopia de infravermelho médio.....	88
IV.3.2 – Intercalação do cátion derivado do iodeto de tris(etilenodiamina)cobalto(III) trihidratado.....	92
IV.3.2.1 – Caracterização por difração de raios-X.....	92
IV.3.2.1.1 – Convidado versus matriz 0,23:1 g.....	92
IV.3.2.1.2 – Convidado versus matriz 0,08:1 g.....	97
IV.3.2.2 – Caracterização por espectrometria de infravermelho médio.....	99
IV.3.3 – Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS).....	103
IV.3.4 – Caracterização por análise térmica (TG/DSC).....	107
V – Conclusões.....	109

VI - Referências Bibliográficas.....112

APÊNDICES

Apêndice A – Espectroscopia no ultravioleta-visível	121
Apêndice B – Intercalação com exagero de sal hexilamínio na Nabirn.....	125
Apêndice C – Atribuições às fases obtidas após calcinação por TGA/DSC.....	128
Apêndice D (utilizar junto com o anexo 2).....	131
Apêndice E - Intercalação do cátion tris(etilenodiamina)níquel(II).....	134
Apêndice F - Intercalação do cátion hexauréiacromo(III)	148
Apêndice G – Intercalação do cátion bis(tiouréia)prata(I).....	156
Apêndice H – Espectro de FTIR do ar	161
Apêndice I – Intercalação de cátions derivados de aminas com cadeias curtas, propilamínio e metilamínio.....	162
Apêndice J – Intercalação da octadecilamina e seu cátion octadecilamínio.....	167
Apêndice K - Intercalação por fusão e/ou solução de polímeros solúveis em água como PEO.....	180
Apêndice L – Resumo dos ensaios realizados com a Nabirn6 e sua sequência.....	181
Apêndice M – Cálculos para a determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio.....	190

ANEXOS

Anexo 1 - Caso da energia de hidratação e difícil remoção do íon para substituição.....	192
Anexo 2 – XPS de picos dubletos de Mn 3s.....	195

LISTA DE CÓDIGOS DAS AMOSTRAS COMENTADAS.....197

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama esquemático para inchamento e esfoliação na intercalação de cátions em óxidos de manganês lamelares ^[1]	7
Figura 2 – Representação esquemática da estrutura cristalina do δ - MnO_2	

(a) íons lítio intercalados; (b) Lamelas deslocadas com um ângulo β formado entre a direção a' e o eixo c	8
Figura 3 – Estruturas cristalinas de óxidos de manganês: tipo-lamelar (a,b,c,d,e) e tipo-túnel (f,g,h,i,j).....	10
Figura 4 – Fases de óxidos de manganês lamelares: (a) litioforita, com lamelas de íons Al^{3+} e Li^+ alternadas entre as lamelas de MnO_6 ; (b) calcofanita, com íons zinco coordenados octaedricamente aos MnO_6 ; (c) birnessita, com íons sódio hidratados ^[78]	11
Figura 5 – Estrutura do óxido de manganês do tipo da todorokita. Octaedros de MnO_6 combinados juntos com as bordas formam a estrutura túnel (3x3): (a) vista frontal ^[39] , (b) vista superior de um túnel deitado ^[2] ; (c) vista superior de vários túneis unidos ^[78]	12
Figura 6 – Estruturas idealizadas para o grupo da holandita: (a) octaedros posicionados 2 a 2 vistos de frente na forma de túnel ^[39] ; vistas superiores de túneis deitados (b) do criptomelano (2x2) ^[2] , (c) da própria holandita (também 2x3) ^[2] e (d) e unidos formando uma representação geral do grupo mineral holandita ^[78]	13
Figura 7 – Estruturas idealizadas para óxidos de manganês com fases tipo espinélio ^[2]	14
Figura 8 – Vista lateral dum nódulo de birnessita natural, encontrado numa região de fratura das placas oceânicas na Bacia Fiji Norte, à oeste da Austrália ^[50]	16
Figura 9 – Difratograma de raios-X da birnessita existente em nódulos naturais procedentes da Bacia Fiji Norte, Austrália ^[50]	17
Figura 10 – Comparação entre diferentes células unitárias para óxidos de manganês lamelares ^[2]	21
Figura 11 – Supercélulas representadas por linhas grossas definindo a periodicidade dos retículos formados por vários triângulos, em óxidos de manganês ^[85,86]	22
Figura 12 – Imagem TEM da Kbirn, com célula unitária hexagonal ^[60]	27
Figura 13 – Modos vibracionais para um grupo CH_2 (+ e – indicam movimento perpendicular ao plano da página ^[71,90]	31
Figura 14 – Feixe primário como eixo de zona ^[91]	34
Figura 15 – Diagrama para derivação da equação básica para difração de elétrons (caminho simplificado do raio; o efeito de focalização no microscópio eletrônico está	

omitido) ^[91]	36
Figura 16 – Definição da esfera de Ewald no retículo recíproco ^[91]	39
Figura 17 – Espalhamento inelástico na amostra: (a) seção transversal através da amostra; (b) esquema da intensidade espalhada de radiação espalhada inelasticamente ^[91]	40
Figura 18 – Geração de linhas Kikuchi, seção através da folha. O desenho não está em escala; os ângulos α , β , e θ são na realidade muito pequenos, e a distância até o anteparo de formação de imagem é muito maior quando se compara com a espessura da folha analisada ^[91]	41
Figura 19 – Síntese da Nabirn6: (a) esquema mostrando outras fases envolvidas e seqüência do empilhamento dos elementos na estrutura lamelar; (b) possíveis reações envolvidas, onde caso não houvesse resfriamento poderia-se gerar a fase espinélio da hausmanita ^[80,83]	45
Figura 20 – Fluxograma da síntese do $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	50
Figura 20 (continuação I) – Fluxograma da síntese do $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	51
Figura 20 (continuação II) – Fluxograma da síntese do $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 21 – A matriz hospedeira: Óxido de manganês, quando úmida (a), logo após lavagem até pH 8 – 9, a fase predominante é tipo busserita, mas quando submetida a secagem por 60 min sob temperatura ambiente (b), predomina a fase tipo birnessita	59
Figura 22 - Envelhecimento da matriz birnessita de sódio obtida (Nabirn6). Observa-se: (a) após um mês, (b) após um mês, ampliado, (c) após sete meses, (d) após um ano	60
Figura 23 – Matriz de óxido de manganês, amostra mkf047, submetida a secagem: (a) seca em estufa sob 50 °C; (b) seca ao ar sob temperatura ambiente	61
Figura 24 – Espectros na região do infravermelho médio para a birnessita de sódio (Nabirn6): (a) estiramentos (ν) presentes; (b) espectro ampliado	62
Figura 25 – Medidas de TG/DSC da birnessita de sódio sintetizada	64
Figura 26 – Espectros de XPS da Nabirn6: (a) <i>survey</i> sem desbaste, (b) <i>survey</i> com desbaste 10 min; picos resolvidos (c) e (d) sem desbaste, (e) e (f) desbaste 10 min	67
Figura 27 – Fotos de TEM Birnessita de sódio sintetizada, Nabirn6. Equipamento JEOL 1200 EX-II, operado a 60 keV, mostra: (a) aglomerado de cristais lamelares; um cristal lamelar pseudo-hexagonal (b) e sua difração de elétrons (c) em campo escuro e (d) em campo claro	70

Figura 28 – Difração de elétrons em campo escuro da Nabirn6 e fixação dos eixos a e b no espaço recíproco (ER) da célula unitária monoclinica de corpo centrado (CC, circulada) com ângulo β (entre a direção a e o eixo c). a'e b'pertencem ao espaço real. O grupo de ponto é o C2/m.....	70
Figura 29 – Hábitos possíveis para uma célula unitária monoclinica, onde a rotação leva a hábitos, na parte inferior da figura, associados à figura de difração anterior da Nabirn6.....	71
Figura 30 – Lamelas de octaedros de MnO_6 na estrutura molecular da Nabirn6, onde o topo da figura justifica a formação do cristal pseudo-hexagonal.....	72
Figura 31 – Formação do sal hidrogenossulfato de hexilamínio e sulfato de hexilamínio, onde o pH foi monitorado, o ponto de equivalência confirmado foi ultrapassado. A curva mostra derivadas primeira e segunda da curva de titulação do ácido sulfúrico adicionado sobre a hexilamina dissolvida (10 vezes mais diluída do que a solução utilizada para obtenção do sal destinado às intercalações). Ocorrem vários equilíbrios neste sistema (ilustração).....	73
Figura 32 – Difratoograma referentes ao hidrogenossulfato de hexilamínio obtido por titulação (a) ampliado e (b) com intensa reflexão acima de 150 mil contagens indicando alto grau de cristalinidade.....	74
Figura 33 - Espectro de FTIR do sal hidrogenossulfato de hexilamínio.....	75
Figura 34 – Intercalação sem excesso de sal hexilamínio $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ na Nabirn6, onde (a) mkf095 é a mistura agitada 30 min, (b) mkf101 é a mistura logo lavada, (b) mkf123 é o intercalado definitivo resultante após repouso, seguido de lavagem. (*) refere-se ao padrão interno de silício.....	78
Figura 35 – Espectro vibracional na região do infravermelho médio, (a) comparação entre o intercalado $\{HeA,Na\}birn$ e seus precursores; ampliações (b) região C, (c) região A, (d) região B.....	80
Figura 36 – Espectro de XPS da birnessita de hexilamínio: (a) <i>survey</i> sem desbaste, (b) <i>survey</i> com desbaste por 10 min; picos resolvidos do C1s (c) sem desbaste, (d) com desbaste 10 min; picos com desbaste de 10 min (e) N1s isolado do <i>survey</i> ; (f) O 1s.....	84
Figura 37 – Espectros de XPS da birnessita de hexilamínio.para detecção dos elementos: Mn1s (a) sem desbaste, (b) com desbaste por 10 min; Na1s pico resolvido (c) sem desbaste, não detectado, e (d) com desbaste de 10 min.....	85

Figura 38 – Medidas de TG/DSC do composto de intercalação {HeA}birn sintetizado.....	86
Figura 39 – Difratoograma do $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	88
Figura 40 – Espectro de infravermelho médio obtido para o isômero-D do $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	88
Figura 41 – Espectros FTIR para observação das bandas dos complexos D- e L- <Co>.....	91
Figura 42 – Estruturas moleculares do íon tris(etilenodiamina)cobalto(III) para melhor compreensão dos espectros de FTIR obtidos do isômero-D: (a) isômero-D, (b) isômero-L; (c) etapas da rotação para observar mais facilmente a formação da isomeria. A simetria é hexagonal ($a'=11,46 \text{ \AA}$, $c = 15,48 \text{ \AA}$, $\gamma = 120,00^\circ$) ^[87]	92
Figura 43 – Difratoogramas do $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, <Co>, com Nabirn6, na proporção 0,23 para 1,00: (a) mkf105cor é o <Co> com Nabirn6 reagidos durante 5 min; (b) mkf106cor é o próprio mkf105 lavado; (c) mkf127rcor é o mkf105 após 13 dias em contato com a solução-mãe; (d) mkf130rcor é o próprio mkf127 lavado.....	96
Figura 44 – Difratoogramas das amostras resultantes da razão 0,08:1 em massa do D- $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e Nabirn6, respectivamente: (a) mkf109cor contendo a mistura propriamente dita; (b) mkf110cor é o próprio mkf109 lavado com água destilada; (c) mkf128rcor é o mkf109 após 13 dias em contato com a solução-mãe; (d) mkf129rcor é o mkf128 lavado com água destilada.....	98
Figura 45 – Espectro de infravermelho médio para visualização das prováveis modificações nos estiramentos da {<Co>,Na}birn, nas proporções dos precursores apresentadas (a), onde o quadro vermelho mostra uma faixa de ampliação, e em (b,c), há detalhes ampliados.....	100
Figura 46 – Espectro de FTIR dos compostos de intercalação {<Co>,Na}birn obtidos, com ampliação na região com $\nu(\text{C} - \text{N})$ do ligante tris(etilenodiamina) (a), e o mesmo espectro mais de perto, com transmitância arbitrária.....	102
Figura 47 – Espectros de XPS da birnessita de tris(etileno)diaminacobalto(III): <i>survey</i> (a) com desbaste por 10 min e (b) 30 min; picos do C1s (c) isolado do survey de 10 min; (d) resolvido com desbaste por 30 min; picos resolvidos do O1s da amostra desbastada (e) por 10 min e (f) 30 min.....	104

Figura 48 – Espectros de XPS da birnessita de tris(etileno)diaminacobalto(III): picos resolvidos do Mn 2p _{3/2} e Mn 2p _{1/2} (a) com desbaste por 10 min e (b) 30 min; picos resolvidos do Na 1s (c) com desbaste por 10 min e (d) 30 min; picos do N1s isolados do survey ((e) de 10 min e (f) 30 min.....	105
Figura 49 – Comparação entre espectros de XPS sobre: (a) não existência do pico do Co 2p _{3/2} na matriz Nabir ₆ pura; picos resolvidos do Co 2p _{3/2} na amostra de birnessita de tris(etileno)diaminacobalto(III) desbastada (b) por 30 min e (c) 10 min.....	106
Figura 50 – Medidas de TG/DSC do {<Co>,Na}birn.....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo sobre o método de obtenção da birnessita de sódio.....	44
Tabela 2 – Variação de energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$) ^[84] das espécies precursoras da birnessita.....	46
Tabela 3 – Análise por difração de raios – X da amostra mkf065, cujo difratograma (Figura 15(b) é característico do óxido de manganês com fase tipo birnessita de sódio obtido.....	58
Tabela 4 – Atribuição das bandas características do hidrogenossulfato de hexilamínio obtido.....	75
Tabela 4 (continuação 1) – Atribuição das bandas características do hidrogenossulfato de hexilamínio obtido.....	76
Tabela 4 (continuação 2) – Atribuição das bandas características do hidrogenossulfato de hexilamínio obtido.....	77
Tabela 5 – Atribuição das bandas características da birnessita de hexilamínio obtida.....	82
Tabela 6 – Atribuição das bandas características do D-<Co> e comparação com a literatura.....	89
Tabela 6 (continuação) – Atribuição das bandas características do D-<Co> e comparação com a literatura.....	90
Tabela 7 – Atribuição das bandas características do composto {<Co>,Na}birn.....	101

LISTA DE FIGURAS NOS APÊNDICES

Figura A.1 – Espectros na faixa do UV-visível para a amostra de {Co,Na}birn (mkf176) e seus precursores [Co ^(III) (en) ₃]I ₃ ·3H ₂ O (mkf119) e Nabirn6 (mkf107).....	121
Figura A.2 – Espectros na faixa do ultravioleta-visível para a amostra de {HeA}birn (mkf177) e um de seus precursores Nabirn6 (mkf107).....	122
Figura A.3 – Espectros na faixa do ultravioleta-visível para a amostra de {Ni}birn dos ensaios 0,1:1: sem lavar (mkf154) e com lavagem (mkf156), com matriz precursora Nabirn6 (mkf107) e o complexo [Ni ^(II) (en) ₃]Cl ₂ ·2H ₂ O, isto é, <Ni>.....	123
Figura B.1 – Ensaio 1: difratograma do cátion HeA ⁺ em exagero na matriz Nabirn6.....	125
Figura B.2 – Ensaio 2 para obter a {HeA}birn com o excesso de três vezes: mkf088 é o próprio mkf084 lavado, e o mkf080, passou por um procedimento um pouco diferente, isto é, tem-se Nabirn6 com HeAHSO ₄ 0,10 mol L ⁻¹ agitada por 20 h. Após lavagem o sal de HeA ⁺ quase desapareceu (mkf088).....	127
Figura C.1 – Difratograma mkf205 da amostra {HeA}birn (mkf177) após calcinação em TGA/DSC, 900 °C.....	128
Figura C.2 – Difratograma mkf206 da amostra {<Co>,Na}birn (mkf176) após calcinação em TGA/DSC, 900 °C.....	129
Figura C.3 – Difratograma mkf207 da amostra Nabirn6 (mkf107) após calcinação em TGA/DSC, 900 °C.....	130
Figura D.1 – Deconvolução por gaussianas para ΔEL dos picos de Mn(III) e Mn(IV) acoplados na tentativa de comparação com a literatura: Mn2p (a) <i>survey</i> sem desbaste, (b) pico resolvido e com desbaste 10 min; Mn3s (c) <i>survey</i> com desbaste 10 min.....	133
Figura E.1 – Difratograma da amostra mkf148 do [Ni ^(II) (en) ₃]Cl ₂ ·2H ₂ O lavado com etanol e seco sob temperatura ambiente, (a) em tamanho normal, (b) ampliado e seco em T ambiente (240 h).....	136
Figura E.2 – Espectros de infravermelho médio obtidos para o complexo <Ni> (mkf148 com contaminante nitrato em 1400 cm ⁻¹), e então corrigida sua linha de base através de subtração do espectro de KBr contaminado (mkf148-KBr, sem contaminante nitrato em 1400 cm ⁻¹).....	137
Figura E.3 – Difratogramas do ensaio 0,5:1 g dos precursores <Ni> e Nabirn6: mkf150cor é a mistura; mkf154cor é o mkf150 lavado; mkf159cor é o mkf150 após 29 dias em contato com a solução-mãe; mkf065cor é a Nabirn6 pura. Note pelo difratograma mkf154cor que a reação foi incompleta, como indicado pelo pico bifurcado, dentro do círculo.....	138

- Figura E.4** – Ensaio 0,2:1 g dos precursores <Ni> e Nabir6: mkf151cor significa sem lavagem, e mkf155cor significa após lavagem.....139
- Figura E.5** – Ensaio 0,2:1 g dos precursores <Ni> e Nabir6: **mkf160cor** é a mistura após 29 dias de reação e depois que foi lavada com água destilada, **mkf164cor**, a reação ainda não foi completa, como mostrado pelo círculo que marca um pico bifurcado.....141
- Figura E.6** – Ensaio 0,1:1 g dos precursores <Ni> e Nabir6: **mkf152** é a mistura propriamente dita, após 48 h de reação; **mkf156cor** é o mkf152 lavado; **mkf165cor** é o mkf152 lavado após 29 dias em contato com a solução-mãe.....143
- Figura E.7** – Ampliação I dos espectros de FTIR: (a) mkf148 (<Ni> puro), mkf155 (0,2:1), mkf156 (0,1:1); (b) birnessita de sódio (Nabir6).....144
- Figura E.8** – Ampliação II dos espectros de FTIR: (a) mkf148 (<Ni> puro), mkf155 (0,2:1), mkf156 (0,1:1); (b) birnessita de sódio (Nabir6).....145
- Figura E.9** – Ampliação III dos espectros de FTIR: (a) mkf148 (<Ni> puro), mkf155 (0,2:1), mkf156 (0,1:1); (b) birnessita de sódio (Nabir6).....147
- Figura F.1** – Difratoograma mkf117 do $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$150
- Figura F.2** – Difratoogramas dos ensaios para intercalação do cátion $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$, <Cr>, na $\text{Na}_{0,1}\text{birn6}$, com as seguintes proporções das amostras: **mkf137** (=mkf134) 0,28:1; **mkf138** (=mkf135) 0,17:1; **mkf139** (=mkf136) 0,06:0,19:1 (com PEO). Ambas permaneceram 14 dias em repouso com a solução-mãe e depois foram lavadas com água destilada.....151
- Figura F3** – Difratoogramas do ensaio 1 para intercalar o cátion $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$ na $\text{Na}_{0,1}\text{birn6}$, 0,17:1: **mkf114cor** é a mistura propriamente dita; **mkf121cor** é o mkf114 após lavagem com água destilada; **mkf135** é o próprio mkf114 após 14 dias de repouso em contato com a solução-mãe.....153
- Figura F.4** - Difratoogramas do ensaio 2 com o cátion $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$ na $\text{Na}_{0,1}\text{birn6}$, 0,28:1: mkf113cor, mistura propriamente dita; mkf120cor é o mkf113 lavado com água destilada; mkf134rcor (=mkf113 após 14 dias).....155
- Figura G.1** – Difratoogramas nitrato de bis(tiouréia)prata(I), $[\text{Ag}^+(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]\text{NO}_3$: (a) mkf141cor (AgNO_3 0,117 mol L⁻¹ + Tu sólida 0,2238 g, razão 1:0,44); (b) mkf140cor (solução Tu adicionada à solução AgNO_3 , após lavagem com álcool etílico P.A.).....158
- Figura G.2** – Difratoogramas dos complexos primordiais de nitrato de bis(tiouréia)prata(I), derivado de AgNO_3 0,12 mol.L⁻¹ com Tu sólida (0,2238 g): mkf141cor é o complexo puro

propriamente dito e mkf140cor é o primeiro lavado com etanol. Picos intensos característicos com d_{hkl} igual a 13,623 Å e 2,532 Å.....	158
Figura G.3 – Difrátogramas do ensaio de intercalação do mkf143 (<Ag>) com a Nabirn6, sem lavagem.....	159
Figura G.4 – Difrátogramas da intercalação do cátion $[Ag^I(Tu)_2]^+$: mkf143cor ($[Ag^I(Tu)_2]NO_3$ lavado com etanol); mkf144cor é a mistura de intercalação em solução 0,5 mL (mkf143) com 1 mL Nabirn supersaturada; mkf145 é o mkf144 lavado com água destilada; mkf165 é a Nabirn6.....	160
Figura H.1 – Espectros de FTIR do ar como <i>background</i> : (a) ampliação da faixa onde se encontra um ruído ou banda interferente, em 668 cm^{-1} , (b) e (c) são o mesmo espectro, porém com linha e pontos, respectivamente.....	161
Figura I.1 – Tentativa de intercalação do cátion PoA^+ na matriz $Na_{0,1}birn6$. Difrátograma da amostra mkf098 , apresenta claramente o cátion presente no meio reacional em 11° , com 9,34 Å, enquanto que após lavagem (mkf103) ele desapareceu.....	164
Figura I.2 – “Semi-intercalação” do íon metilamínio na matriz de $Na_{0,1}birn6$ na proporção de 3:1, o difratograma mkf092cor, que era o mkf091cor até ser lavado, permitiu se observar uma reação de intercalação um tanto incompleta.....	166
Figura J.a - Aspecto do possível produto de intercalação $OdA1birn$	170
Figura J.b – Aspecto do meio reacional durante a intercalação para obter o $Oda2birn$	170
Figura J.1 – Difrátograma de cristais de octadecilamina pura (Merck) para fins comparativos.....	171
Figura J.2 – Intercalação por fusão (79°C) da octadecilamina sob a matriz de Cabus com 10 Å. O difratograma mkf086cor indica somente o mkf083, lavada com água quente. O excesso utilizado foi 2:1 em massa.....	172
Figura J.3 – Difrátogramas do ensaio para intercalação da octadecilamina por fusão (79°C) na matriz Cabus, razão <u>1:2</u> . A amostra mkf082 foi lavada com água fria (mkf089cor) e água quente (mkf090cor).....	173
Figura J.4 – Difrátograma da mistura OdA e Cabus na razão 2:1 em massa, amostra mkf085, submetida a 150°C , também corrigido (cor, com Si^*).....	174

Figura J.5 – Obtenção do sal octadecilamínio a partir da OdA pura (mkf079) e água quente, resultando num gel branco sob 78 °C. Seu difratograma (mkf075) resultou num grande halo-amorfo, e então não pode ser corrigido.....	175
Figura J.6 – Tentativa de intercalação do sal de octadecilamínio: (a) Nabirn6 + sal OdA1 gel aquecido a 100°C (mkf072); (b) Nabirn6 + (OdA+HCl) gel aquecido a 120°C (mkf068); (c) Nabirn6 + sal OdA1 após 2 lavagens: ex-flocos pretos sobrenadantes(mkf073n-cor); (d) OdA ⁺ solução lavada cinco vezes e após 4 meses de repouso (mkf125cor).....	177
Figura J.7 – Difratogramas de amostras derivadas do cátion OdA ²⁺ (do gel agitado e solução homogênea, diferente do OdA ¹⁺). (a) mkf069, Nabirn6+ sal OdA2, da mkf067, após 4 dias, cor bege; (b) mkf067, Nabirn6 e sal OdA ²⁺ , solução homogênea (não-gel), repouso 4 dias; (c) mkf124cor, (Nabirn+OdA ²⁺ solução) lavada e após 4 meses (mkf067); (d) mkf132rcor, OdA ¹⁺ e Nabirn + Nabirn(ex-pH14) de resíduos de lavagem (2 semanas em contato, sob pH8).....	178
Figura K.1 – Intercalação de íons cálcio na matriz do δ -MnO ₂ , deu origem ao produto de intercalação buserita de cálcio (Cabus) derivado da Nabirn6.....	181
Figura K.2 – Difratograma mkf049cor, da Cabus6, com 3,33 Å em 31,16°, para comparar com o mkf054n-cor, que contém um pico neste 2 θ_{Bragg} lma.....	182
Figura K.3 – Difratograma mkf023 característico do PeO.....	183
Figura K.4 – Espectro de FTIR obtido para a amostra mkf055, Cabirn6 (mkf049)(CaCl ₂ + Nabirn6) com PeO 1:3 (mkf023), lavada (3x H ₂ O): {PeO,Ca}bus.....	183
Figura K.5 – Ensaio com pó úmido: PeO e Mgbirn6 (mkf052), e Cabus (mkf053).....	185
Figura K.6 - Intercalação do PEO através do método em solução de acetonitrila seca e matriz Nabirn6 seca, difratograma mkf064.....	186
Figura K.7 – Difratograma mkf060cor do PEO através de aquecimento a vácuo sob a Cabus ("Cabirn").....	187

LISTA DE TABELAS NOS APÊNDICES

Tabela L.1 – Resumo geral dos ensaios de intercalação verificados por difração de raios-X de pó.....	188
---	-----

LISTA DE TABELAS NOS ANEXOS

Tabela 1A – Raio iônico e energia de hidratação de alguns cátions substituintes e espaçamento basal observado caracteristicamente em difratogramas de raios-X de pó [Kum94MM].....	192
---	-----

LISTA DE ASSUNTOS DOS APÊNDICES

Apêndice A – Espectroscopia no ultravioleta-visível	121
Detalhes do equipamento utilizado.....	124
Apêndice B – Intercalação do cátion hexilamínio em excessos.....	125
Intercalação com exagero de sal hexilamínio na Nabirn.....	125
Resultados do ensaio 1:	
intercalação com exagero de sal hexilamínio na Nabirn.....	125
Intercalação com excesso normal de sal hexilamínio na Nabirn.....	126
Resultados do ensaio 2:	
Intercalação com apenas um excesso de sal hexilamínio na Nabirn.....	126
Apêndice C – Análises dos difratogramas obtidos após TGA/DSC.....	128
Apêndice D (utilizar junto com o anexo 2) – Picos dubletos do Mn 3s.....	131
Apêndice E – Intercalação do cátion derivado do complexo de níquel(II).....	134
Síntese do cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	134
Intercalação do cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado.....	134
Convidado <Ni> versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,5:1 g.....	135
Convidado <Ni> versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,2:1 g.....	135
Convidado <Ni> versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,1:1 g.....	136
Resultados – Cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado.....	136
Ensaio para intercalação do cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado.....	138
Ensaio 1 – Convidado <Ni> versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,5:1.....	139
Ensaio 2 – Convidado <Ni> versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,2:1	140
Ensaio 3 – Convidado <Ni> versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,1:1	141
Apêndice F – Intercalação do cátion complexo de cromo(III).....	148
Síntese do cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, amostra mkf117 [Wil29ZAAC] [Bra60HPIC] [Bra63HPIS].....	148
Intercalação do cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado.....	148
Convidado <Cr> versus matriz 0,17:1 g.....	149

Convidado <Cr> versus matriz 0,28:1 g.....	149
Convidados <Cr> e PoA ⁺ versus matriz 0,06:0,19:1 g.....	149
Resultados - Cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado [Cr(OCN ₂ H ₄) ₆]Cl ₃ .3H ₂ O.....	150
Resultados - Intercalação do cátion hexauréiacromo(III)	151
Ensaio 1 - Convidado <Cr> versus matriz 0,17:1 g.....	152
Ensaio 2 - Convidado <Cr> versus matriz 0,28:1 g.....	154
Apêndice G – Intercalação do cátion complexo de prata(I).....	156
Síntese do nitrato de bis(tiouréia)prata(I), [Ag ^I (SCN ₂ H ₄) ₂]NO ₃ [EIE91ICA], amostra mkf141 (e mkf140, quando foi lavada com álcool etílico).....	156
Intercalação do cátion bis(tiouréia)prata(I), [Ag ^I (SCN ₂ H ₄) ₂] ⁺	157
Resultados – Nitrato de bis(tiouréia)prata(I).....	157
Resultados – Intercalação do cátion bis(tiouréia)prata(I), [Ag ^I (SCN ₂ H ₄) ₂] ⁺	159
Apêndice H – Espectro de FTIR do ar.....	161
Apêndice I – Intercalação de aminas curtas.....	162
Intercalação do cátion propilamínio (PoA ⁺).....	162
Intercalação do cátion metilamínio (MeA ⁺)	162
Resultados – Intercalação do cátion propilamínio (PoA ⁺).....	163
Resultados – Intercalação do cátion metilamínio (MeA ⁺)	165
Apêndice J – Intercalação do cátion derivado da amina longa OdA.....	167
Intercalação da Octadecilamina e seu respectivo sal octadecilamínio (OdA ⁺).....	167
Intercalação do OdA ⁺ na Cabir por fusão – via seca.....	167
Procedimento para a alíquota 1 – Intercalação de 0,14 g de OdA ⁺ (79 °C).....	167
Procedimento para a alíquota 2 – Intercalação de 0,08 g de OdA ⁺ (79 °C).....	168
Procedimento para a alíquota 3 – Intercalação de 0,11 g de OdA ⁺ (150 °C)	168
Intercalação do OdA ⁺ na Nabir por via úmida.....	168
Preparação do íon octadecilamínio (OdA ⁺).....	168
Intercalação do íon octadecilamínio sem excesso.....	169
Intercalado na forma de gel por agitação magnética – OdA ⁺ 1.....	169
Intercalado na forma de solução homogênea sob repouso – OdA ⁺ 2.....	170
Intercalação da Octadecilamina e seu respectivo sal octadecilamínio (OdA ⁺).....	171
 RESULTADOS – Intercalação do OdA ⁺ na Cabir por fusão – via seca.....	 174
Alíquota 1 – Intercalação de 0,14 g de OdA ⁺ (79 °C).....	171

Alíquota 2 – Intercalação de 0,08 g de OdA^+ (79 °C).....	172
Alíquota 3 – Intercalação de 0,1:1 g de OdA^+ (150 °C).....	174
RESULTADOS - Intercalação do OdA^+ na Nabir por via úmida	
Íon octadecilamínio (OdA^+).....	175
Intercalação do íon octadecilamínio sem excesso.....	176
Intercalado na forma de gel por agitação magnética – OdA^+ 1.....	176
Intercalado na forma de solução homogênea sob repouso – OdA^+ 2.....	178
Apêndice K – Intercalação com fusão e/ou solução de polímeros solúveis em água.....	180
Ensaio para Intercalação do poli(óxidoetileno) – PEO – por “fusão” e pó úmido.....	180
Síntese da Cabir ₆	180
Síntese do Mgbir ₆	180
Intercalação de cátions divalentes a fim de estabilizar a fase tipo “buserita” (10Å).....	180
Resultados – Intercalação de íons cálcio.....	180
Teste da estabilidade da birnessita de cálcio obtida.....	181
➤ Intercalação do poli(óxidoetileno) – PEO – por “fusão”.....	181
Intercalação do PEO na Cabir ₆	181
Intercalação do PEO na Mgbir ₆	182
Resultados – {PeO}birn através do método de fusão.....	182
Intercalação do PeO através do método de pó úmido.....	183
Resultados – {PeO}birn através do método de pó úmido.....	184
Ensaio para intercalação do PEO por solução e por aquecimento a vácuo.....	185
Intercalação do PEO através do método em solução.....	185
Intercalação do PEO através de aquecimento a vácuo.....	185
Resultados – {PeO,Na}birn através do método em solução.....	186
Resultados – {PEO,Ca}bus através de aquecimento a vácuo.....	187
Apêndice L – Resumo dos resultados dos ensaios.....	188
Apêndice M – Cálculos para a determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio.....	190

LISTA DE ABREVIATURAS

- δ - MnO_2 = óxido de manganês lamelar de fase do tipo da birnessita
- λ = comprimento de onda da radiação de cobalto, 1,7904 Å, nas medidas de XRD
- $\Delta_f G^\circ$ = variação de energia livre de Gibbs padrão de formação
- β - $\text{MnO}(\text{OH})$ = feitknechtita, fase lamelar sem cátions intercalados e instável com aumento do pH
- γ - $\text{MnO}(\text{OH})$ = manganita, se com estrutura semelhante à do mineral perovskita pode ser lamelar, caso contrário será amorfa
- α - MnO_2 = criptomelano, fase com estrutura túnel 2x2 pertencente ao grande grupo de minerais conhecido como grupo-holandita
- <Ag> = cátion bis(tiouréia)prata(I), $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]^{+1}$
- <Co> = cátion tris(etilenodiamina)cobalto(III), $[\text{Co}^{\text{(III)}}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$, ou $[\text{Co}^{\text{(III)}}(\text{en})_3]^{3+}$
- <Cr> = cátion hexauréiacromo(III), $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$
- <Ni> = cátion tris(etilenodiamina)níquel(II), $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{2+}$
- ângulo β = ângulo formado entre o eixo c e direção a', que pode indicar formando uma célula unitária monoclinica
- BirMO(H)** = fase tipo birnessita, óxido de manganês lamelar, mas H significa protonado, íons sódio foram trocados por espécies H^+
- birn** = fase birnessita estável, apresentando apenas uma camada de água de hidratação que circunvizinha os cátions intercalados no δ - MnO_2
- bus** = fase buserita, instável com duas camadas de água de hidratação interlamelares em MnO_2 obtido por rota sintética
- C** = eixo de simetria
- c.u.** = célula unitária do cristal
- CC** = corpo centrado
- cor** = difratograma corrigido através do pico do Si como padrão interno
- CTA⁺** = $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{NMe}_3^+$, cátion cetiltrimetilamônio
- CTAB** = brometo de cetiltrimetilamônio (CTA^+)
- CTI_{Nabirn6}** = capacidade de troca iônica da birnessita de sódio obtida
- D** = destrógiro

d_{hkl} = espaçamento interplanar basal

DSC = Differential Scanning Calorimetry (calorimetria por varredura diferencial)

DTA = *Differential Thermal Analysis* (análise térmica diferencial)

EL = energia de ligação eletrônica por XPS

en = ligante etilenodiamina $H_2NCH_2CH_2NH_2$, que pode ser complexado por metais de transição por coordenação estávelmente em solução e sais hidratados

ER = espaço recíproco

EXAFS = *X-Ray Absorption Fine Structure* (espectroscopia de estrutura fina por absorção de raios-X)

F = filtrado

FTIR = *Fourier Transform Infrared* (espectroscopia de infravermelho médio por transformada de Fourier)

HeA = cátions hexilamínio ($H_3C(CH_2)_4CH_2NH_3^+$)

HMOs = óxidos de manganês lamelares protonados

L = levógiro

m A = massa, em gramas

m B = plano perpendicular a um eixo de simetria indicando seu grupo de ponto

MeA⁺ = cátion metilamínio, $H_3CNH_3^+$

mkf036 = trigésima sexta amostra submetida inicialmente à difração de raios-X de pó, e na sequência à outras medidas de caracterização

Mn₃O₄ = hausmanita, fase espinélio obtida em altas temperaturas

n A = quantidade de matéria, em mol

n B = ordem de difração como múltiplos de λ

Nabirn6 = birnessita obtida na sexta tentativa, dentre várias rotas citadas na literatura.

OdA⁺ = cátion octadecilamínio, $(C_{18}H_{37})NH_3^+$, isto é, derivado do $(C_{18}H_{37})NH_2.HCl$.

o-MnO₂ = óxido de manganês com célula unitária ortorrômbica

pH = potencial hidrogeniônico ($-\log[H^+]$)

PoA⁺ = cátion propilamínio, $H_3C(CH_2)_2NH_3^+$

R = resíduo

rcor = difratograma refeito e corrigido duas vezes, para se ter maior confiabilidade na correção com seu pico de Si

Sg = amostra obtida pela técnica de sol-gel

TBA⁺ = $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{N}^+$, cátion tetrabutilamônio

TEM = *Transmission Electronic Microscopy* (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

TG = medida termogravimétrica

TG/DSC = Análise térmica

TMA⁺ = $(\text{H}_3\text{C})_4\text{N}^+$, cátion tetrametilamônio

Uv-vis = espectroscopia na faixa do ultravioleta ao visível

XANES = *X-Ray Absorption Near-Edge Structure* (espectroscopia de absorção de raios-X próximo da borda)

XPS = *X-Ray Photoelectronic Spectroscopy* (espectroscopia fotoeletrônica de raios-X)

XRD = X-Ray Diffraction (difração de raios – X, de pó)

I – INTRODUÇÃO

I.1 – MATERIAIS COM ESTRUTURAS LAMELARES

Os compostos lamelares são definidos como compostos formados pelo empilhamento de unidades bidimensionais chamadas lamelas, ao longo de uma direção chamada de direção basal. As ligações químicas nas lamelas são de caráter covalente enquanto que as forças que mantêm as lamelas unidas são produzidas por interações do tipo van der Waals. Estes compostos podem ser denominados bidimensionais com muitas características específicas, como as de possuírem suas superfícies como representantes de sua estrutura completa, além de propriedades químicas e físicas anisotrópicas.^[1-19]

Uma grande variedade de retículos hospedeiros lamelares com condutividade eletrônica são capazes de sofrer reações de intercalação através de reações de óxido-redução ou reações de troca iônica, em caso da existência de íons previamente intercalados. Os sistemas lamelares possuem uma habilidade específica de acomodar diferentes tamanhos de espécies convidadas (intercaladas). Um grande conjunto de convidados iônicos/moleculares podem ser intercalados no interior destes sólidos com a expansão do retículo sendo perpendicular aos planos lamelares, segundo uma direção preferencial (direção basal). Existem diferentes possibilidades na seqüência do empilhamento das lamelas além da possibilidade de se ocupar espaçamentos interlamelares alternados, fenômeno conhecido como formação de estágios. Podem haver variações no tipo de empilhamento das lamelas, variando de estados inteiramente ordenados até uma total desordem. O caso extremo seria o fenômeno conhecido como **esfoliação**, ocorrendo quando as lamelas são retiradas do retículo cristalino e levadas à suspensão mostrando uma total desordem.^[1-8,19-24]

I.2 – DESCRIÇÃO SOBRE ÓXIDOS DE MANGANÊS

Primeiramente, é conveniente analisar um breve histórico de pesquisas sobre compostos de intercalação, em especial os lamelares, e outras formas que os óxidos de manganês apresentam quando naturais ou obtidos sinteticamente, até chegarmos à interessante matriz que é o óxido de manganês de fase como a do tipo da birnessita (item I.2.5).

I.2.1 – ÓXIDOS DE MANGANÊS NO CAMPO DAS BATERIAS

O uso de compostos de intercalação como eletrodos em baterias de lítio começou por volta de 20 anos atrás. O primeiro composto de intercalação, já foi extensivamente estudado, que serviu como modelo para os demais, foi o dissulfeto de titânio, usado como cátodo em baterias de lítio de alta densidade de energia^[1-3]. O TiS_2 é um dos poucos materiais para cátodo sólido que podem sustentar densidades de corrente da ordem de $5\text{-}10 \text{ mA cm}^{-2}$, mas como é exigido para muitas aplicações seu potencial ainda não é suficientemente alto, quando combinado com uma liga de lítio ou ânodo de carbono mesmo para uma nova geração de dispositivos eletrônicos com 2 volts. De outro modo, o LiCoO_2 , como usado em células comerciais de íon- Li^+ (SONY), pode produzir o potencial desejado, mas também é caro demais para aplicações em larga escala e permite somente ciclos de $0,5 \text{ Li}^+$ (isto é, $\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2 + 0,5\text{Li}^+$). Assim, novos materiais para cátodos são desejados. Estes devem combinar a reversibilidade e a capacidade de drenar corrente do TiS_2 com as características do eletrodo promissor do tipo óxido, tais como LiCoO_2 ^[2,4].

Nos últimos 10 anos muitos esforços foram dedicados aos óxidos de manganês, por causa do seu baixo custo, baixa toxicidade e familiaridade para o campo de baterias. Inicialmente, as pesquisas se centralizaram na fase espinélio, LiMnO_4 , e depois em vários tipos de óxidos de manganês lamelares. Os ciclos da fase espinélio de somente $0,5 \text{ Li/Mn}$, e

seus problemas de estabilidade em temperaturas elevadas prejudicaram seu desempenho e limitaram o seu uso. Trabalhos desta área foram sujeitos à revisões por Thackeray^[5] e Tarascon^[6]. Os manganatos lamelares, com a mesma estrutura que o LiCoO_2 foram estudados por Piffard^[7], Whittingham^[2,8-12], Bruce^[13], Delmas^[14,15] e Bach et al^[16-18]. O conteúdo de lítio do material sintetizado pode variar de $x=0$ a 1 no Li_xMnO_2 , dependendo da rota de síntese utilizada; x é cerca de 0,5 em preparações aquosas e pode se aproximar da unidade em soluções não aquosas baseadas em reações de troca iônica.

Desta forma, reações de intercalação para compostos lamelares têm atraído muita atenção para pontos de vista da pesquisa básica e aplicada^[1,19-21].

1.2.2 – EXPANSÃO POR INTERCALAÇÃO

A intercalação de moléculas convidadas (*guest*) traz uma expansão ou contração da distância interlamelar (região entre a lamela superior e inferior). Isto depende da estrutura do hospedeiro bem como da natureza das espécies convidadas. A expansão interlamelar envolve a intercalação de um íon solvatado, sendo este fenômeno chamado de inchamento. Com moléculas de água entre materiais inorgânicos lamelares, são observados dois comportamentos de inchamento: um inchamento de curta distância (cristalino) e um inchamento de longa distância (osmótico)^[1,22-23].

O inchamento de curta distância é caracterizado pela formação de lamelas hidratadas no espaço interlamelar. Esta espécie de inchamento foi observada para um certo número de materiais lamelares bem como em minerais argilosos^[1,22,24-30]. A distância interlamelar expande gradualmente dependendo do número de camadas moleculares de água. Recentemente cálculos para inchamento de curtas distâncias foram bem sucedidos através da simulação da formação em etapas de uma lamela hidratada estável^[1].

Inchamentos de longa distância estão associados com a formação de lamelas duplas difusas e variam em consequência de forças atrativas eletrostáticas e repulsivas osmóticas. Estudos teóricos e experimentais de inchamento de longa distância foram efetuados extensivamente durante a década passada com base na teoria da Físico-Química que trata de dupla camada elétrica^[1].

Além do fenômeno de inchamento, o de esfoliação de compostos lamelares em suas lamelas individuais pode ser observado quando difratogramas de raios-X de pó não apresentam picos estreitos e definidos^[1,20,22]. A esfoliação através de intercalação também pode ser obtida artificialmente, por meio de alguns procedimentos de química suave, em várias classes de óxidos lamelares^[24]. É importante destacar aqui, que há várias classes de materiais estudados para intercalação, e os minerais argilosos e os óxidos lamelares são apenas alguns exemplos. As nanolamelas coloidais esfoliadas têm atraído muita atenção devido às suas propriedades ópticas únicas associadas com um efeito quântico e seu potencial como precursores para dispositivos de filmes finos. A partir de um ponto de vista fundamental, espera-se que eles tenham propriedades físicas e químicas únicas que se diferenciam daquelas que se apresentam no estado empilhado^[1].

Comportamentos de inchamento e esfoliação de óxidos de manganês lamelares são interessantes porque incluem reações de produção dos precursores para a fabricação de novos materiais para cátodos em baterias de lítio, ou incluem um novo tipo de catálise funcional. Sínteses, estruturas e propriedades físico-químicas para óxidos de manganês lamelares (birnessita e "buserita" como espécie obtida apenas da rota sintética da birnessita) foram bastante estudadas em termos de suas propriedades de troca iônica que foram bem relatadas^[1]. Portanto, as propriedades de inchamento de óxidos de manganês lamelares receberam relativamente menos atenção quando comparados com materiais de outros óxidos lamelares. A intercalação de íons alquilamônio dentro do óxido de manganês lamelar

causa a expansão da distância interplanar basal^[31]. O sólido expandido pode ser usado como precursor para empilhar grandes íons como os íons Keggin, isto é, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$, ou para intercalar monômeros orgânicos seguidos por polimerização^[31]. A expansão interlamelar têm sido usada para se distinguir os óxidos de manganês lamelares dos de tipo túnel, encontrados em nódulos marinhos de manganês^[1].

I.2.3 – OS ÓXIDOS DE MANGANÊS MESOPOROSOS

A intercalação de íons $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{NMe}_3^+$ ou TBA^+ (tetrabutilamônio), em birnessita de sódio (óxido de manganês lamelar com espaçamento basal de apenas 7,2 Å, conforme item I.2.5), produz óxidos de manganês lamelares com um espaçamento basal de 24,1 Å ou 12,8 Å (2,41 nm ou 1,28 nm), respectivamente^[31]. Assim, espera-se que eles tenham a função de precursores para a preparação de óxidos de manganês mesoporosos. Óxido de manganês mesoporoso com propriedades semicondutoras de valência mista já foi preparado a partir do $\text{Mn}(\text{OH})_2$ com o surfactante brometo de cetiltrimetila como molde micelar^[32]. Novos colóides de óxidos de manganês de tetraalquilamônio na forma de placas com 40 – 120 Å (4 – 12 nm) em diâmetro têm sido preparados através da redução do permanganato de tetraalquilamônio. Estes já foram caracterizados por medidas de estrutura fina por absorção de raios-X (EXAFS, *X-Ray Absorption Fine Structure*)^[33,34]. Estes colóides são preparados numa forma esfoliada e podem sofrer auto-reorganização para produzir uma estrutura lamelar e se apresentam como um sistema de condução único^[1].

I.2.4 – PRECURSORES DE DISPOSITIVOS FUNCIONAIS

O inchamento a curta distância já foi observado quando se utilizou íons de TMA^+ (íons tetrametilamônio) e também por duas etapas de intercalação que incluíram TMA^+ seguido pelo TBA^+ (íons tetrabutilamônio). A esfoliação dos óxidos de manganês lamelares é

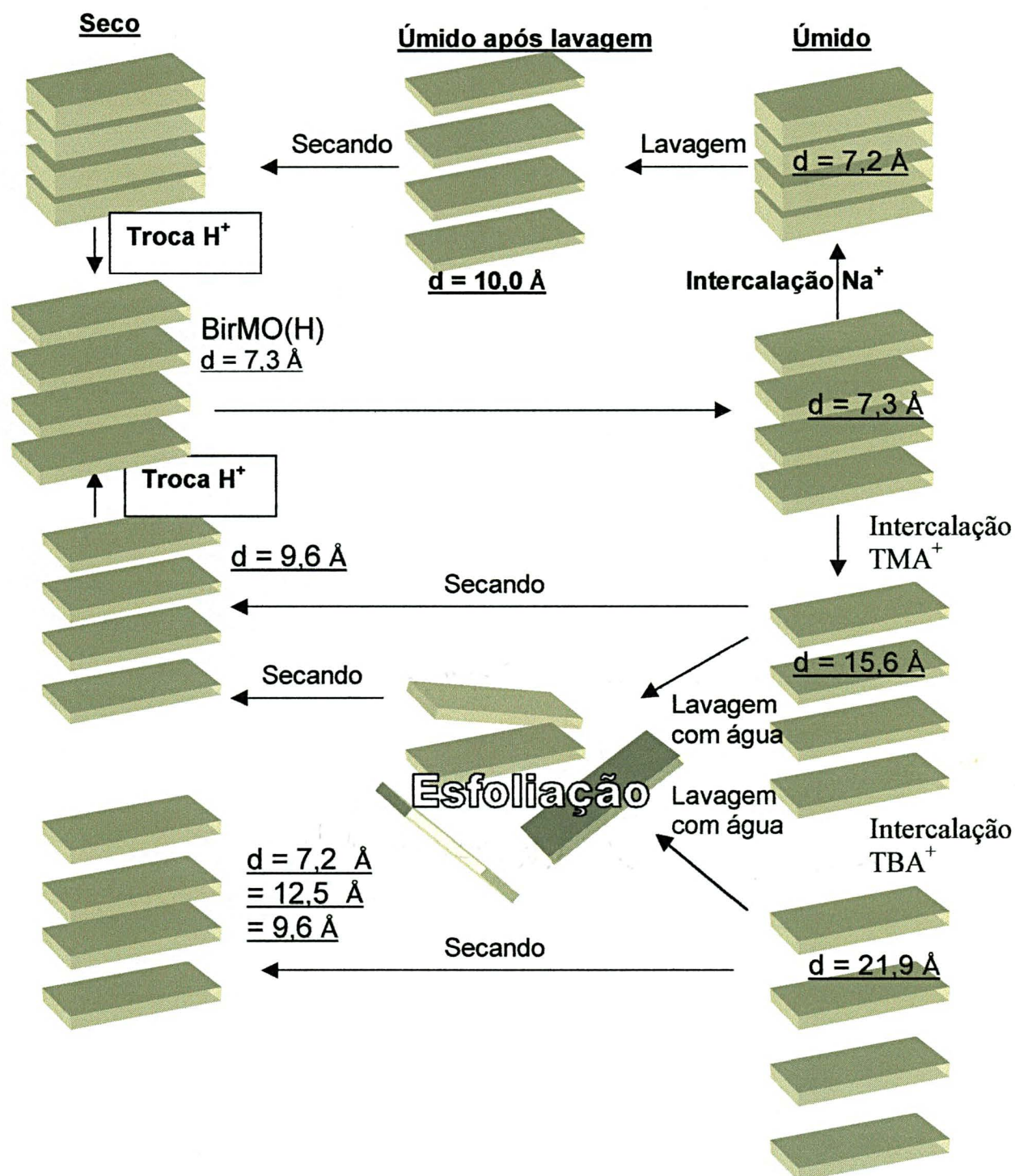


Figura 1 – Diagrama esquemático para inchamento e esfoliação na intercalação de cátions em óxidos de manganês lamelares^[1].

observada após a lavagem dos compostos intercalados com água. O diagrama esquemático na **Figura 1** apresenta reações de inchamento a curta distância e esfoliação. As origens destes fenômenos podem ser discutidas em termos de forças atrativas e repulsivas que agem entre as lamelas^[1].

Até o ano de 2000, foram realizados poucos estudos sobre propriedades de inchamento e esfoliação de óxidos de manganês lamelares. Houveram estudos sistemáticos com a intercalação de íons orgânicos grandes entre as lamelas do óxido de manganês do tipo birnessita, usando-se íons tetra(alquilamônio) com cadeias de metileno de diferentes comprimentos. Junto com estes foram usados óxidos de manganês altamente cristalinos. Isto é muito desejável quando se quer obter nanolamelas de óxidos de manganês com a área nas direções $a' \times b'$ (**Figura 2**) da própria lamela de tamanho maior e assim serem precursores de novos dispositivos funcionais^[1].

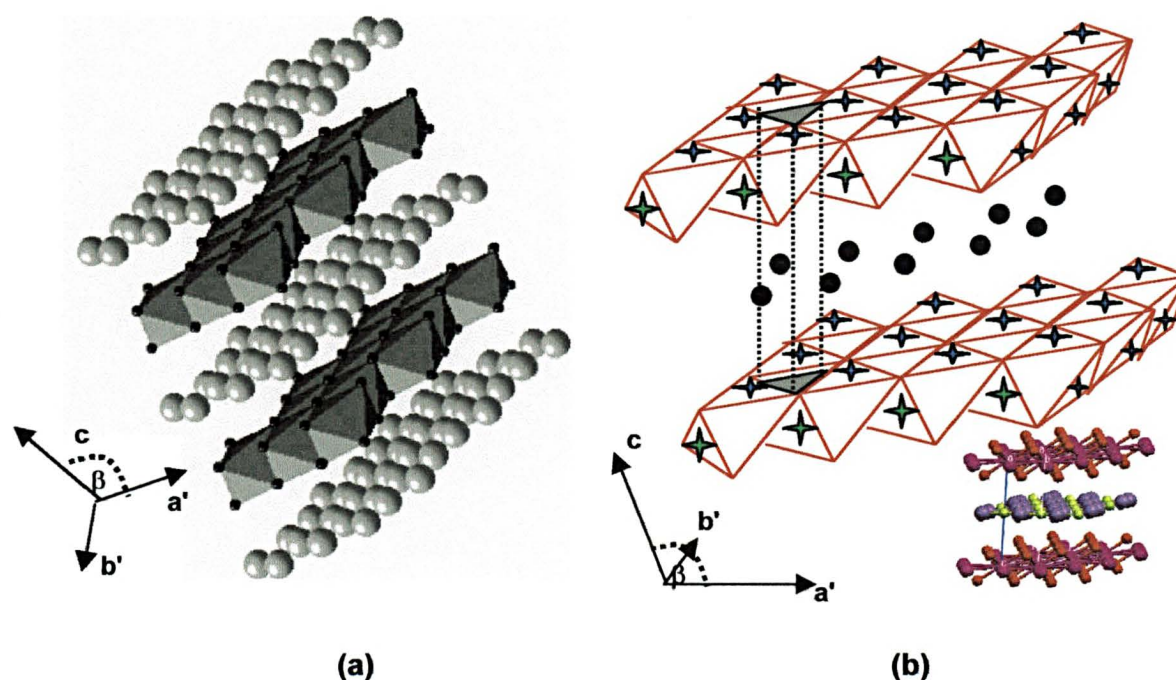


Figura 2 – Representação esquemática da estrutura cristalina do δ - MnO_2 . O espaçamento interplanar basal é tipicamente cerca de 7,24 Å^[37,38]. (a) íons lítio intercalados; (b) Lamelas deslocadas com um ângulo β formado entre a direção a' e o eixo c .

I.2.5 – A ESTRUTURA DA BIRNESSITA

Birnessita é um nome comum para óxidos de manganês lamelares, formados por lamelas bidimensionais de octaedros MnO_6 que se emparelham unidos pelas arestas, com cátions metálicos (usualmente cátions alcalinos e alcalinos-terrosos hidratados) no espaçamento interlamelar, junto com moléculas de água, as já citadas águas de cristalização; estes cátions balanceiam as cargas elétricas negativas das lamelas devido à redução parcial de íons Mn abaixo do estado +4 (**Figura 2(a,b)**)^[37,38]. Deste modo, a fórmula estrutural pode ser escrita como $\text{A}_x\text{MnO}_2 \cdot z(\text{H}_2\text{O})$, onde A indica o cátion interlamelar. O estado de oxidação deste tipo de manganês varia de 3,6 a 3,8, correspondendo à grande maioria das amostras contendo um espaçamento interplanar basal de cerca 7 Å. Mas sob hidratação o espaçamento aumenta acima de 10 Å, sólido então conhecido como “buserita” (nome entre aspas, pois a Geologia não considera esta fase um mineral, pois ela é obtida apenas por rota sintética). A calcinação de birnessitas conduz à formação de sólidos (óxidos mistos) com diferentes estruturas, como nos itens I.2.6.1 até I.2.6.3^[38].

Entre diferentes células unitárias^[35] (**Figura 3**) que resultam nos vários tipos de fases de MnO_2 o tipo lamelar δ - MnO_2 (birnessita) é preferido, porque produz o caminho mais favorável para a difusão de Li, por exemplo como mostrado na **Figura 2(a)**. Vários esforços para a aplicação do δ - MnO_2 em baterias de lítio já foram feitas^[9,16,37]. Este óxido de manganês δ - MnO_2 tem uma estrutura lamelar com uma única camada de água de cristalização entre as lamelas octaédricas do MnO_6 ^[36], que se tiverem íons intercalados como íons sódio por exemplo, apresentam um deslocamento com ângulo β formado entre o eixo c e direção a' formando uma célula unitária monoclinica. Os íons sódio se acomodam em sítios trigonais prismáticos (**Figura 2(b)**), no espaço interlamelar, neutralizando as

cargas negativas das lamelas, de forma a balancear resíduos de carga que dão origem ao Mn(IV).

1.2.6 – Variedades do óxido de manganês

Pode-se falar sobre os vários tipos de óxidos de manganês para se entender melhor a estrutura da birnessita e suas propriedades. Os minerais com composição principal MnO_2 se classificam basicamente em quatro grandes conjuntos de variedades: lamelares, túneis, espinélios e nenhum dos três primeiros (outros tipos de minerais na forma de óxidos).

Em primeiro lugar de interesse nesta dissertação temos os óxidos de manganês lamelares que englobam as seguintes fases, conforme as **Figuras 3(a-e) e 4(a-c)**: litioforita $\{\text{LiAl}_2\}(\text{Mn}_2^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}})\text{O}_6(\text{OH})_6$ (**Figuras 3(c) e 4(a)**); calcofanita $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**Figura 4(b)**); grupo da birnessita $\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$ (birnessita com K^+ ou Na^+ (**Figuras 3(a,b,d,e) e 4(c)**), $\text{Na}_{0,32}\{[\text{Mn}^{\text{IV}}]_{0,68}[\text{Mn}^{\text{III}}]_{0,32}\text{O}_2\} \cdot 0,6\text{H}_2\text{O}$; ranceíta com Ca^{2+} ; takanelita com Mn^{2+} ; “buserita” sintética com “d” igual a 10 Å, fase estabilizada por Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Co^{2+} com altas energias de hidratação (**Anexo 1**); e vernadita com reflexões de raios-X em 2,46 Å, 1,42 Å e raramente em 2,2 Å, havendo desordem na direção de empilhamento das lamelas e ausência da reflexão basal). Os nomes destes minerais variam de acordo com os cátions intercalados e espaçamentos interplanares basais diferentes^[2,39-78].

A seguir os óxidos de manganês do tipo túnel também compreendem várias fases, como: pirolusita (túnel 1x1 octaedros de MnO_6) $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$; ramsdelita (1x2) $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$; Nsutita (1x3 e 3x3) $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$; Grupo da holandita 2x3 a 2x2 $(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}})_8\text{O}_{16}$ (holandita com íons Ba^{2+} (**Figuras 3(f,g) e 6(a,b,d)**), criptomelano com K^+ (**Figura 6(c,d)**), manjiroíta com Na^+ , coronadita com Pb^{2+} ; romanequita (3x3) $\text{Ba}_{0,66}(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}})_5\text{O}_{10} \cdot 1,34\text{H}_2\text{O}$ (**Figura 3(h)**); todorokita (3x4, 3x5 até 3x9 octaedros de MnO_6), com estequiometria $\{\text{Ca,Na,K}\}_x(\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}})_6\text{O}_{12} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (**Figuras 3(i,j) e 5(a-c)**). Os nomes destes minerais

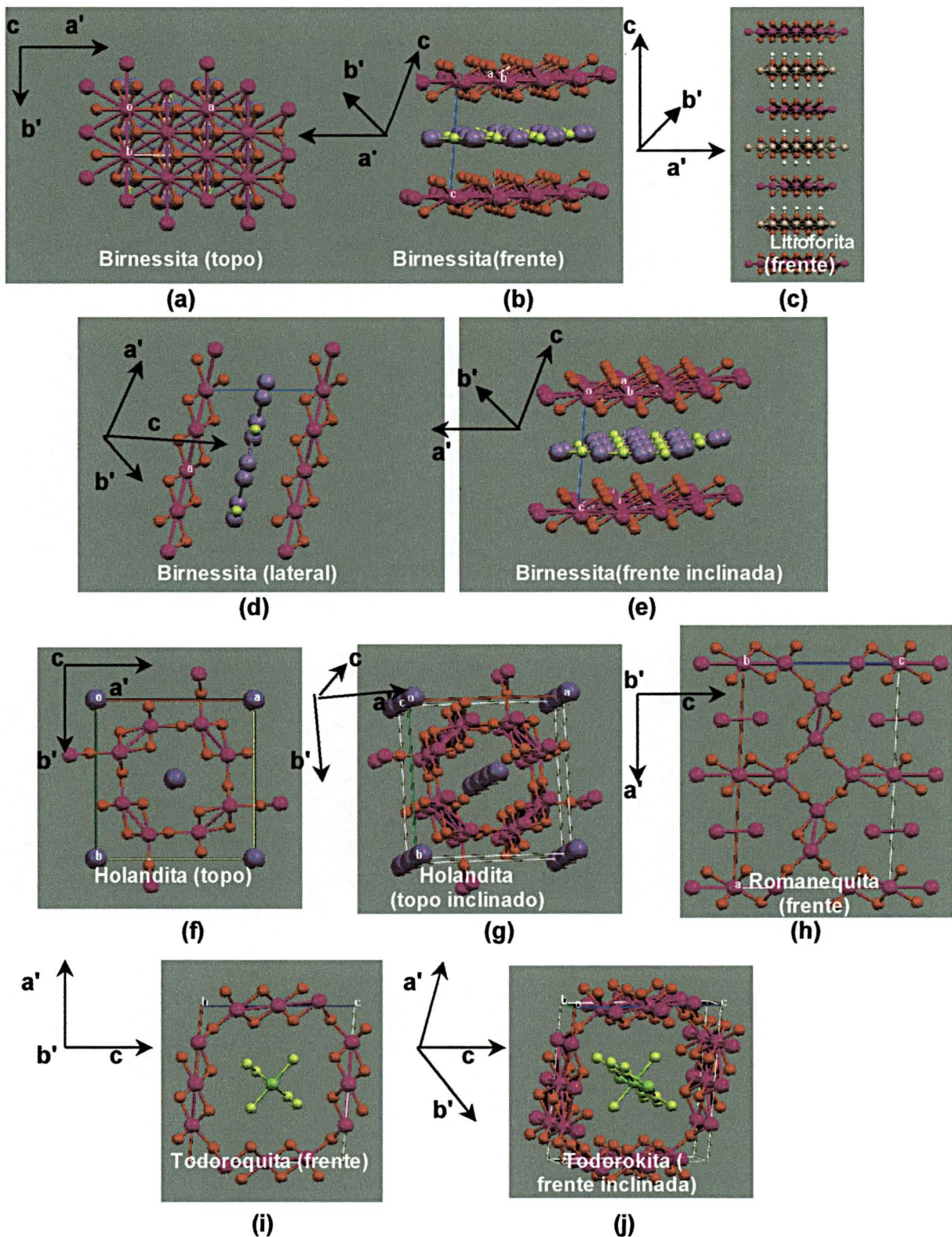


Figura 3 – Estruturas cristalinas de óxidos de manganês: tipo-lamelar (a,b,c,d,e) e tipo-túnel (f,g,h,i,j). Fonte: Programa *Mercury*^[88].

variam de acordo com os cátions intercalados e número de octaedros que compõem a estrutura túnel resultando numa região interlamelar de tamanhos e d_{hkl} diferentes [2,39-52,78].

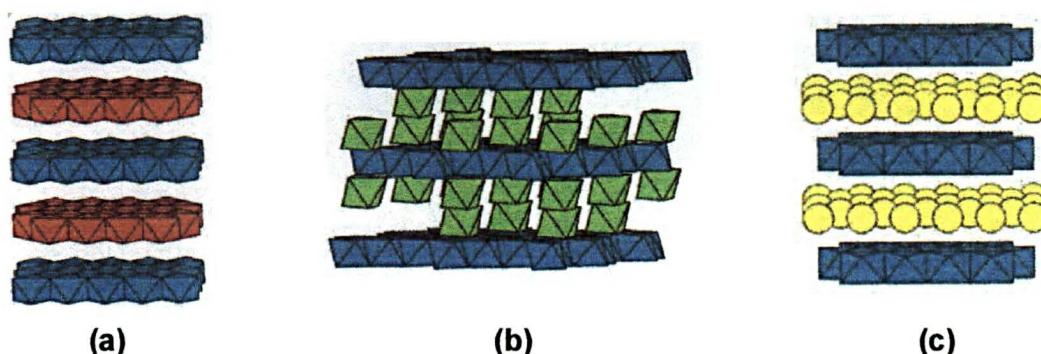


Figura 4 – Fases de óxidos de manganês lamelares: (a) litioforita, com lamelas de íons Al^{3+} e Li^+ alternadas entre as lamelas de MnO_6 ; (b) calcofanita, com íons zinco coordenados octaedricamente aos MnO_6 ; (c) birnessita, com íons sódio hidratados [78].

Na sequência, algumas estruturas (fases) serão discutidas de maneira mais detalhada, partindo-se para uma compreensão um pouco mais concreta sobre os produtos obtidos quando óxidos de manganês lamelares são calcinados ou quando são obtidos de regiões hidrotermicamente ativas, como vulcões.

1.2.6.1 – A todorokita

O óxido de manganês de fase como a do tipo da todorokita tem uma estrutura (fase) túnel (3x3) unidimensional, como mostrado na **Figura 5(a-c)** [39]. É sempre importante ressaltar que as propriedades de todos os tipos de óxidos de manganês existentes depende do tipo de rota percorrida para sintetizá-los.

Íons metálicos bivalentes e monovalentes e moléculas de água geralmente ocupam os sítios túneis 3 x 3 [39]. Apesar do óxido de manganês como o do tipo da todorokita ser encontrado na natureza, o óxido de manganês como o do tipo da todorokita natural de alta pureza é extremamente raro. Existe na literatura trabalhos onde um óxido de manganês como o do tipo da todorokita preparado por tratamento hidrotérmico com birnessita com seu

íon sódio trocado por Mg^{2+} ^[31,57,68]. O óxido de manganês do tipo da todorokita foi desenvolvido um pouco antes do ano de 1995, e descobriu-se que ele pode ser usado como peneira molecular com um tamanho de poro de 6,9 Å. Portanto, as propriedades adsorventes de íons metálicos para os óxidos de manganês como o do tipo da todorokita ainda não estavam bem claras, e por isso Feng *et al.* resolveram investigá-los mais profundamente, verificando possíveis trocas catiônicas por diferentes métodos e alterações na estrutura, isto é, na fase característica por difração de raios-X de pó^[39].

As propriedades magnéticas e eletroquímicas do óxido de manganês foram estudadas, mas sempre demonstraram uma baixa magnetorresistência gigante, não sendo indicada para o uso em supercondutividade^[39].

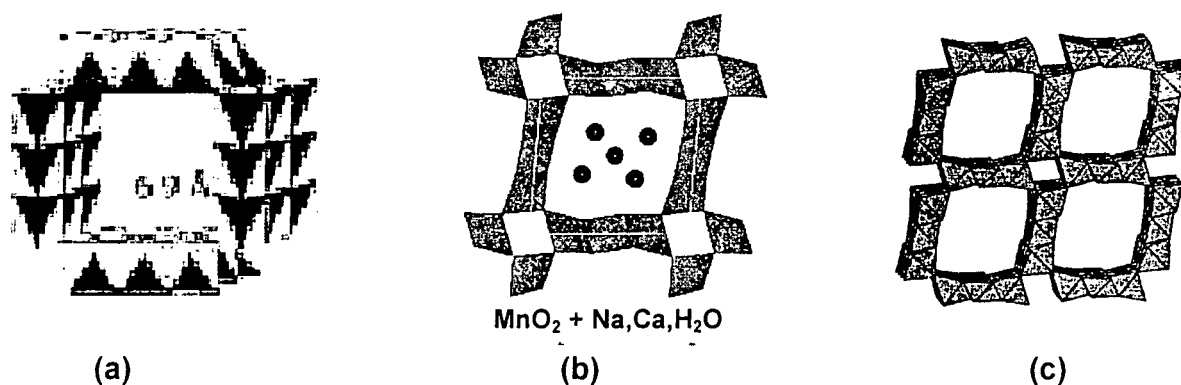


Figura 5 – Estrutura do óxido de manganês do tipo da todorokita. Os octaedros de MnO_6 combinados juntos com as bordas formam a estrutura túnel (3x3): (a) vista frontal^[39], (b) vista superior de um túnel deitado^[2]; (c) vista superior de vários túneis unidos^[78].

1.2.6.2 – Holandita e Criptomelano

Óxidos de manganês do grupo da holandita^[40,48]: como os do tipo da holandita e como os do tipo do criptomelano (**Figura 6(a-d)**) com uma estrutura túnel unidimensional (2 x 2) mostram uma alta seletividade específica para a adsorção de íons metálicos com um raio iônico efetivo de cerca de 1,4 Å, como por exemplo, Ba^{2+} (holandita) e K^+ (criptomelano).

Submetendo-se estes sistemas ao aquecimento com 450 °C, a razão Mn/O é de 0,12 para o $K_{0,5}MnO_2$ que produz blocos 3x3 de outra fase, enquanto que à 700 °C, obtém-se a razão Mn/O sendo de 0,16 para o $K_{0,55}MnO_2$ que forma blocos 2x2 octaedros.

O interesse pelo grupo mineral da hollandita vem aumentando nos últimos anos, com aplicações potenciais como condutores iônicos sólidos e para imobilizar certos cátions radioativos, sendo uma forma de armazenagem de resíduos que então podem se tornar menos agressivos ao meio-ambiente [78].

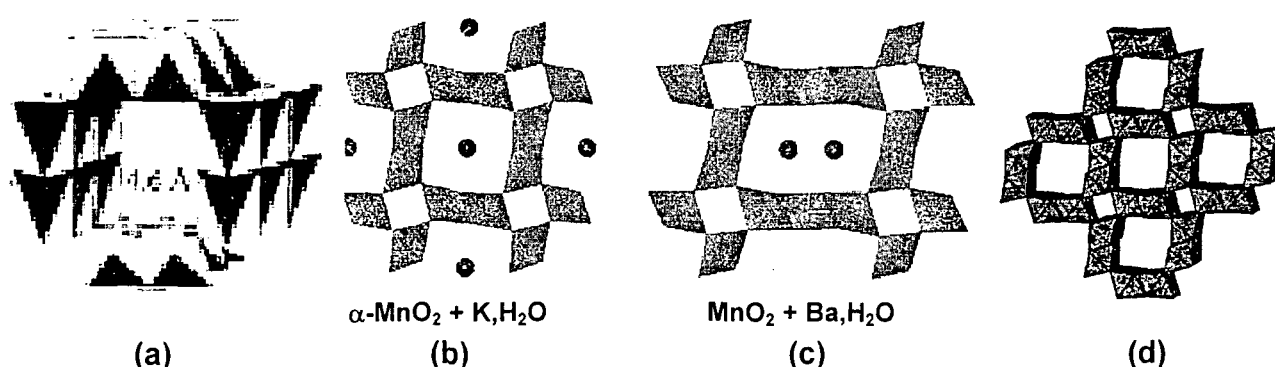


Figura 6 – Estruturas idealizadas para o grupo da hollandita: (a) octaedros posicionados 2 a 2 vistos de frente na forma de túnel^[39]; vistas superiores de túneis deitados (b) do criptomelano (2x2)^[2], (c) da própria hollandita (também 2x3)^[2] e (d) e unidos formando uma representação geral do grupo mineral hollandita^[78].

1.2.6.3 – Espinélio

Óxidos de manganês com estruturas lamelares ou tipo túnel apresentam propriedades de peneira iônica para a adsorção de íons metálicos. Já os óxidos de manganês do tipo espinélio, com uma estrutura (1 x 3) tridimensional e empacotamento cúbico denso como tipo de arranjo dos íons oxigênio nas lamelas^[2], apresentam uma alta seletividade para a adsorção de Li^+ misturado com íons alcalinos, alcalinos-terrosos, e de metais de transição^[41-48]. A hausmanita $[Mn^{(II)}Mn^{(III)}_2O_4]$, isto é, Mn_3O_4 , muito comum quando se calcina óxidos lamelares acima de 1000°C^[38], tem uma estrutura espinélio com Mn(II) em sítios

tetraédricos e Mn(III) em sítios octaédricos, quase como o LiMn_2O_4 ou o $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Figura 7)^[2,78].

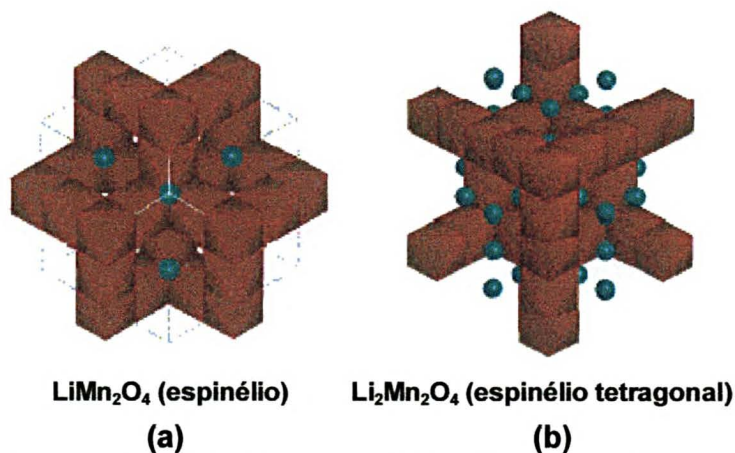


Figura 7 – Estruturas idealizadas para óxidos de manganês com fases tipo espinélio^[2].

A fase como a do óxido de manganês do tipo espinélio LiMn_2O_4 difere dos LiMnO_2 lamelares porque tem uma estrutura cristalina rígida tridimensional, ao contrário das estruturas cristalinas lamelares que são bidimensionais. Os íons lítio residem em sítios tetraédricos nos canais da estrutura cristalina do MnO_2 , em vez de sítios octaédricos interlamelares do LiMnO_2 . Portanto, a transformação de fases lamelares em fase com estrutura do tipo espinélio somente requer o mínimo rearranjo dos cátions, sendo facilmente obtida. Isto é, fases lamelares hexagonais têm lamelas alternadas de cátions (por exemplo Li^+), as fases lamelares ortorrômbicas mostram camadas de Li^+ em zig-zag e as fases espinélio têm camadas alternadas preenchidas de $\frac{3}{4}$ por $\frac{1}{4}$ de átomos de manganês, resultando em canais tridimensionais com Li^+ em sítios tetraédricos (Figura 11(a-c))^[85].

1.2.7 – OBTENÇÃO DE FASES TÚNEIS OU LAMELARES

Óxido de manganês com uma estrutura túnel ou lamelar pode ser obtido por extração topotática de íons alcalinos ou alcalino-terrosos a partir de um óxido de manganês correspondente contendo estes íons através do uso de tratamento ácido^[40-48]. Alguns

estudos como os de Feng *et al.*^[39] indicaram que as reações de inserção/extração de íons metálicos com óxidos de manganês são reações do tipo redox e do tipo com troca iônica^[39,43-47]. As proporções das reações do tipo-redox e do tipo de troca iônica são dependentes do estado de oxidação do manganês^[39,43-47].

1.2.7.1 – Derivados da estrutura da birnessita e suas aplicações

Sabendo-se que óxidos de manganês como os do tipo da birnessita têm uma estrutura lamelar, a qual contém lamelas bidimensionais do octaedro de MnO_6 com arestas combinadas, nota-se que as lamelas são separadas por moléculas de água e íons de metais alcalinos^[39], como mostrado nas **Figuras 2 - 4**. Os íons de metais alcalinos podem ser topotaticamente extraídos ou inseridos nos espaços interlamelares através do uso de fases aquosas ou orgânicas. Óxidos de manganês como os do tipo da birnessita podem mesmo ser usados como adsorventes poderosos de íons metálicos^[49] e como cátodos para baterias de lítio recarregáveis. Estes também podem ser usados como precursores para óxidos de manganês com fase túnel^[39].

O óxido de manganês como o do tipo da birnessita com Na^+ , K^+ e Cs^+ nos espaços interlamelares podem ser obtidos por oxidação de Mn(OH)_2 com O_2 ou Cl_2 numa solução de AOH ($\text{A} = \text{Na}^+$, K^+ ou Cs^+), por redução de AMnO_4 ($\text{A} = \text{Na}^+$ ou K^+) em solução aquosa^[49] ou por tratamento hidrotérmico de compostos de manganês. Os óxidos de manganês permitem conversão fácil entre Mn(IV) e Mn(III) bem como a formação de defeitos nos cristais. Suas composições químicas e propriedades diferentes dependem das condições de preparação. Vários estudos de Feng *et al.* mostraram que o óxido de manganês de sódio e óxidos de manganês de lítio lamelares podem ser obtidos através da reação numa solução de $\text{Mn(NO}_3)_2$ com soluções misturadas de $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{NaOH}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{LiOH}$ ^[39]. Estes estudos descrevem a preparação dos óxidos de manganês de potássio como os do tipo da birnessita

pela oxidação do Mn(II) com H_2O_2 numa solução de KOH e a caracterização dos óxidos de manganês obtidos por difração de raios – X de pó, análise térmica diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*), e termogravimétrica (TG), análise química e espectroscopia de infravermelho^[49].

I.2.7.2 – As semelhanças entre a birnessita natural e a birnessita sintética

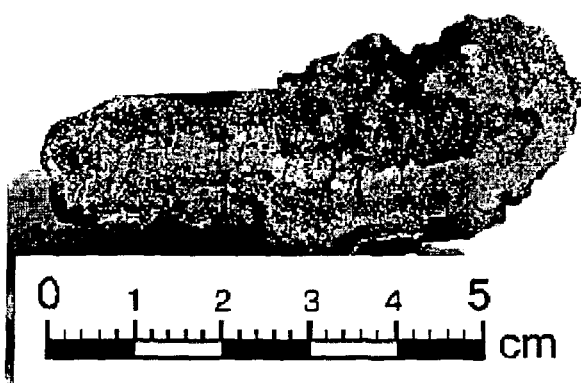


Figura 8 – Vista lateral dum nódulo de birnessita natural, encontrado numa região de fratura das placas oceânicas na Bacia Fiji Norte, à oeste da Austrália. Repare na densa camada submetálica que está parcialmente arqueada. Este nódulo provém duma região ativa hidrotermicamente^[50].

Vários estudos concluíram que os manganatos marinhos de 7 Å e 10 Å em nódulos de manganês e crostas são idênticos estruturalmente ou semelhantes aos manganatos sintéticos de 7 Å e 10 Å e aos minerais terrestres tais como birnessita e “buserita” (veja a **Figura 8**)^[50]. Os quais se parecem tipicamente com os óxidos de manganês hidrotérmicos depositados ao longo de centros submarinos oceânicos extensivos e segmentos de ilhas^[39].

1.2.7.3 – Cristalografia dos óxidos de manganês

As estruturas dos manganatos sintéticos de 7 Å e 10 Å bem como as de manganatos marinhos são ainda incompletamente conhecidas devido ao pequeno tamanho dos cristalitos o que impede a análise de monocristal por difração de raios – X e análises de transformações estruturais. As fases mais comuns de manganês cristalino identificadas em nódulos e crostas de manganês por modelos de difração de raios – X de pó são expandidas e fixas em 10 Å para a fase buserita e todorokita. Estas já foram identificadas por difração de raios – X pelas linhas em 9,6 – 9,7 Å, 4,8 – 4,85 Å, 2,40 – 2,45 Å, e 1,40 – 1,42 Å. As fixas em 7 Å para manganatos de fase birnessita foram identificadas pelos picos em 7,0 – 7,3 Å e 3,5 – 3,6 Å bem como outros picos ao redor de 2,40 – 2,45 Å e 1,40 – 1,42 Å. Tais picos ocorrem nos difratogramas de raios – X de manganatos sintéticos de 7 Å e 10 Å relatados em derivados de um óxido de manganês sintético com íons sódio hidratados, manganatos de Na em 7 e 10 Å (veja a Figura 9)^[50,51].

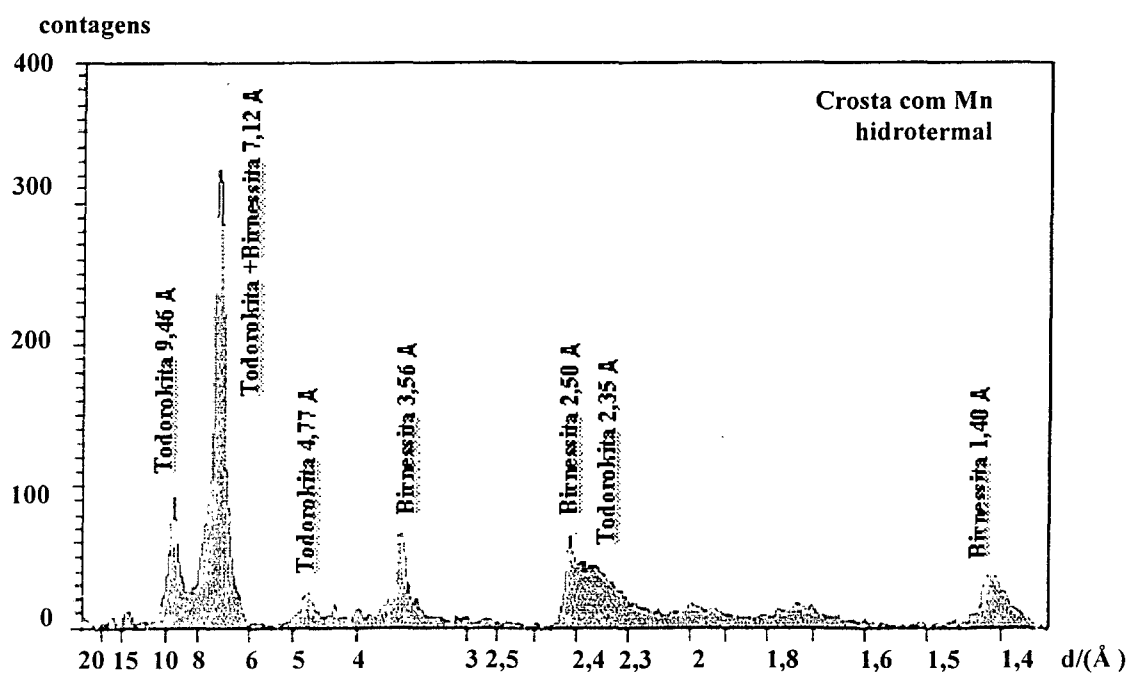


Figura 9 – Difratograma de raios-X da birnessita existente em nódulos naturais procedentes da Bacia Fiji Norte, Austrália^[50].

I.2.7.4 – A fase buserita instável

Manganato de íons sódio em 10 Å, fase lamelar como a do óxido de manganês do tipo da "buserita", com propriedades de troca catiônica já foi sintetizado por oxidação de uma suspensão de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ precipitada numa solução aquosa de NaOH resfriada e submetida a um fluxo com gás O_2 . Na temperatura ambiente, os manganatos sintéticos de íons sódio desidratam para as fases de manganatos com 7 Å, resultando na contração do espaçamento basal de 10 Å para 7 Å. A troca catiônica nos manganatos de íons sódio com fases de 10 Å por cátions divalentes com alta energia de hidratação (**Anexo 1**), tais como os de Cu^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Co}^{2+/3+}$, Ca^{2+} e Mg^{2+} estabilizam o espaçamento em 10 Å contra a contração para 7 Å com a força diminuindo na ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [51].

I.2.7.5 – Difração de elétrons unida à difração de raios-X

Os manganatos de sódio sintéticos consistem de plaquetas, as quais apresentam simetria pseudo-hexagonal através dos seus padrões de difração de elétrons e fracas reflexões do superretículo^[137]. Na estrutura dos manganatos sintéticos de 7 Å, $\text{Na}_4\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, proposta por Giovanoli *et al.*^[80], um em cada seis octaedros (MnO_6) é vacante e íons Mn^{2+} e/ou Mn^{3+} são considerados passíveis de serem levados ou se moverem para cima ou para baixo nas bordas da lamela octaédrica (MnO_6). As posições dos íons Na^+ na lamela intermediária são incertas. Através de análises por difração de elétrons e raios-X, propôs-se que um manganato sintético de íons sódio com 7 Å é um manganato (IV) de dupla lamela com estrutura semelhante aos outros manganatos tais como a calcofanita ($\text{Zn}_2\text{Mn}_6\text{O}_{14} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e que os parâmetros da célula unitária ortorrômbica são $a = 8,54 \text{ Å}$, $b = 15,39 \text{ Å}$ e $c = 14,26 \text{ Å}$. Post e Veblen determinaram as estruturas das sub-células de manganatos sintéticos de íons Na^+ , Mg^{2+} e K^+ com 7 Å pelo método Rietveld

(difração de raios-X de pó) e difração de elétrons^[52]. As sub-células têm os parâmetros da célula unitária monoclinica sendo: Na^+ , $a = 5,515 \text{ \AA}$, $b = 2,850 \text{ \AA}$, $c = 7,337 \text{ \AA}$, $\beta = 103,18^\circ$; Mg^{2+} , $a = 5,049 \text{ \AA}$, $b = 2,845 \text{ \AA}$, $c = 7,051 \text{ \AA}$, $\beta = 96,65^\circ$. Somente o parâmetro b é relativamente constante para as três fases em $2,84 - 2,85 \text{ \AA}$ o qual é a distância entre dois átomos de manganês presentes na lamela. A grande faixa dos parâmetros da célula unitária é evidência da flexibilidade da armação estrutural. As lamelas de moléculas de água e grupos hidroxila estão localizadas entre as lamelas de octaedros (MnO_6). Manganatos sintéticos de 10 \AA são considerados como tendo estruturas lamelares semelhantes. Mas íons hidroxila e moléculas de água adicionais ainda estão presentes nas vacâncias das lamelas ordenadas do octaedro (MnO_6) com $9,6 - 10,1 \text{ \AA}$ ^[51].

1.2.7.6 – Difratometria de monocristal versus difração de elétrons de área selecionada

O fato de que o tamanho do cristal de manganato não excede a ordem de $1 \text{ }\mu\text{m}$ exclui a possibilidade da completa solução da estrutura do cristal por análise de difração de raios-X que exige monocristais no mínimo cem vezes maior que isto, como já comentado anteriormente. Exposições únicas excelentes são obtidas por análise de difração de elétrons de área selecionada mas efeitos de difração dinâmicos impedem interpretação quantitativa das interações dos feixes difratados. Portanto, é possível distinguir os parâmetros da célula unitária das várias estruturas de manganatos e a localização precisa dos cátions interlamelares trocáveis. Isto é feito através da combinação da informação sobre simetria do cristal obtida por difração de elétrons de monocristal e dados de dimensão da célula obtidos por difração de raios – X de pó. Neste tipo de estudo, os parâmetros da célula unitária de manganatos sintéticos de 7 \AA e 10 \AA substituídos por vários cátions podem ser determinados a partir de seus dados de difração. Além disso, a característica dos modelos

de difração de elétrons podem ser interpretadas do ponto de vista dos cátions substituintes^[51].

I.2.8 – A QUÍMICA SUAVE DOS ÓXIDOS DE MANGANÊS

Em 2001, a síntese de química suave (Química de Estado Sólido que abrange métodos de síntese com condições brandas de temperatura e pressão, como por exemplo etapas que somente podem ser atingidas pela moagem de dois compostos diferentes em almofariz de ágata gerando um novo composto ou intermediário favorável para se obter o produto esperado) começou a ser extensivamente estudada devido a suas possíveis aplicações para o desenho de materiais especiais. Em particular materiais hospedeiros lamelares produzem uma grande variedade de rotas de preparação para materiais funcionais, as quais envolvem intercalação, reação de troca-iônica, processos de esfoliação-reempilhamento, etc.^[53].

Manganatos lamelares são muito atrativos como materiais de partida para a aplicação de procedimentos de química suave devido às suas reações de oxidação-redução. Um

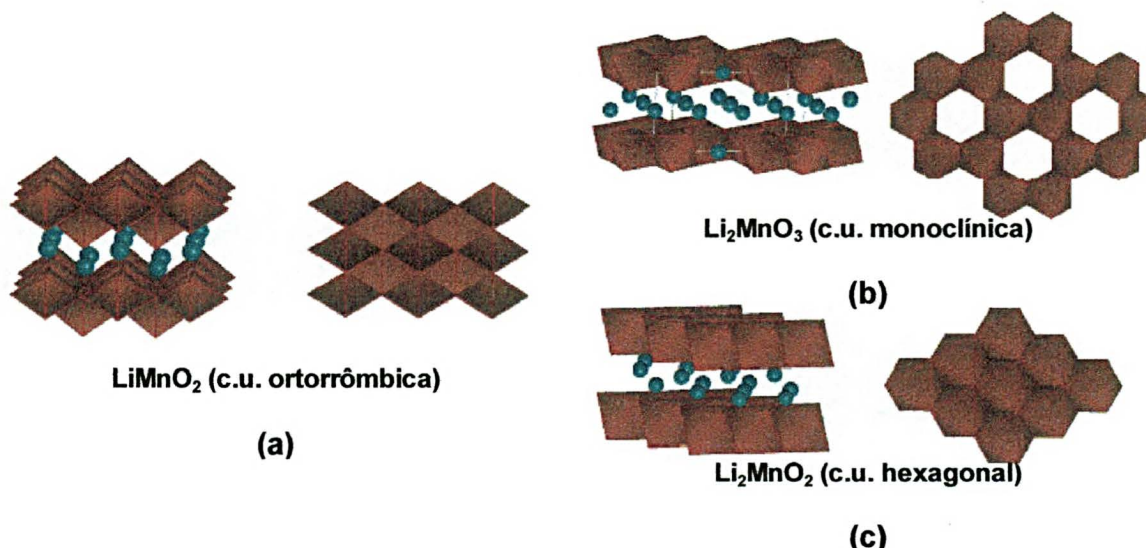


Figura 10 – Comparação entre diferentes células unitárias (c.u.) para óxidos de manganês lamelares^[2].

exemplo é o óxido de manganês lamelar com célula unitária ortorrômbica, σ - MnO_2 (obtido da mistura de Na_2CO_3 e Mn_2O_3 aquecida a 750°C por 60 horas sob fluxo de gás Ar), cuja estrutura compreende lamelas octaédricas de MnO_6 com íons Na^+ balanceando a carga entre elas^[53]. A **Figura 10(a)** mostra a célula unitária (c.u.) ortorrômbica^[85].

A **Figura 10(a-c)** também mostra a comparação entre a célula unitária ortorrômbica (**Figura 10(a)**) e as células unitárias monoclinica do Li_2MnO_3 (com manganês tetravalente, **Figura 10(b)**) e hexagonal do Li_2MnO_2 (**Figura 10(c)**). Tanto os óxidos de manganês lamelares ortorrômbicos quanto os monoclinicos podem se transformar nas fases do tipo espinélio como a do LiMn_2O_4 (**Figuras 7 e 11(a-c)**)^[85].

O material como o do tipo do σ - MnO_2 pode ser convertido a σ - LiMnO_2 o qual é análogo ao LiCoO_2 , através da troca iônica do Na^+ por Li^+ numa solução alcoólica^[53,13]. Seu desempenho é notável como um eletrodo positivo em baterias de íon lítio. Portanto, outras propriedades químicas do σ - NaMnO_2 ainda não foram completamente examinadas. Pode-se esperar que a extração do Na^+ por lixívia ácida (imersão numa solução ácida para se

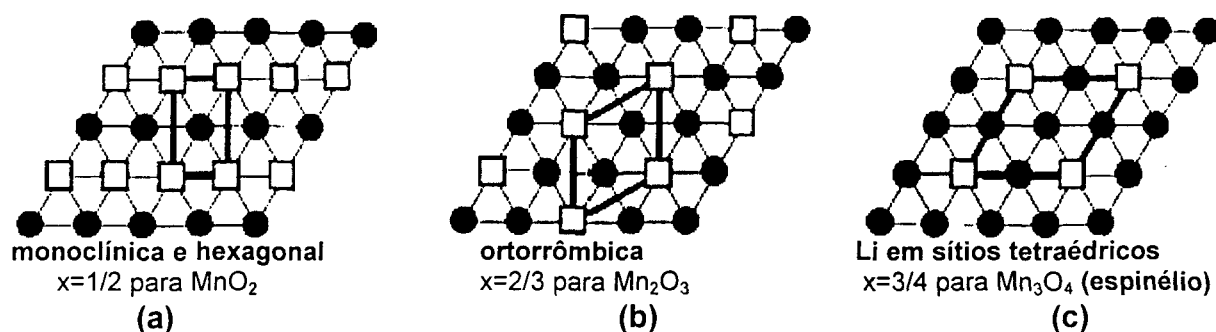


Figura 11 – Supercélulas representadas por linhas grossas definindo a periodicidade dos estados fundamentais ordenados ($x = \text{Mn}/\text{O}$) dos retículos formados por vários triângulos, em óxidos de manganês. Os círculos representam íons lítio abaixo ou acima do plano dos metais de transição (quadrados). Oxigênios não aparecem neste esquema^[85,86].

obter a troca por prótons através de carregamento dos cátions já existentes) produza um manganato protônico semelhante ao tipo de δ - MnO_2 conhecido como birnessita, a qual vem sendo muito estudada em termos de propriedades de peneira-iônica^[39,53], pilarização^[53], e esfoliação/inchamento^[1,53], novamente aqui ressaltados por sua enorme importância.

1.2.8.1 – Baterias e materiais catalíticos

Óxidos de manganês têm sido estudados para aplicações em baterias e materiais catalíticos com grande expectativa. Entre a família dos óxidos de manganês, as fases lamelares com estrutura do tipo birnessita têm atraído o interesse de muitos cientistas. Admite-se que a birnessita é um dos componentes comuns de nódulos de manganês, os quais são abundantes nos solos oceânicos (**Figura 4**) e se apresentam efetivos como catalisadores e adsorventes comerciais por causa da sua grande área superficial e conteúdo de óxido de metal de transição. Assim, isto nos incentiva a estudar a birnessita-Na, a qual é um óxido de manganês lamelar com íons sódio e moléculas de água nas galerias interlamelares descritos nesta introdução. Uma limitação potencial do uso deste material é o espaçamento basal de somente cerca de 7 Å, enquanto que para as fases derivadas da birnessita, com aplicações potenciais na área de catálise, deve-se possuir uma grande área superficial interlamelar livre, além de estabilidade térmica. Para aumentar a área superficial livre deste material lamelar, a técnica mais amplamente utilizada é introduzir pilastras entre as lamelas^[53]. O coeficiente de seletividade intrínseco para intercalação tem uma tendência de diminuir com o aumento do raio iônico dos cátions convidados devido ao maior impedimento estérico para íons maiores^[1]. Pré-inchamento de óxidos lamelares ainda é necessário antes da intercalação de íons-pilastras maiores devido ao espaçamento interlamelar relativamente pequeno na birnessita de sódio (Nabirn). Até agora a maioria dos processos de pré-inchamento relatados são para reações de troca-iônica^[64,1,54].

1.2.8.2 – Métodos tradicionais para síntese de óxidos de manganês

Métodos de síntese de óxidos de manganês com estruturas lamelares também foram relatados, incluindo química sol-gel e auto-montagem de lamelas não-associadas de óxido de manganês^[67]. Ordens a longa distância com espaçamento interplanar basal maior do que 7 Å foram obtidas em todos os métodos anteriores, entretanto métodos que exijam várias etapas de reação complicam a obtenção do produto final, que pode acabar sendo formado junto com vários subprodutos, isto é, forma-se uma mistura indesejável de fases^[54].

O espaçamento basal da mesoestrutura que se obteve até os anos anteriores a 2002 não foi maior do que 32,1 Å. Sun *et al.*^[55] relataram uma nova maneira de se preparar óxido de manganês lamelar com espaçamentos maiores do que 38 Å, no qual um surfactante catiônico conhecido como brometo de cetiltrimetilamônio reage diretamente com produtos químicos simples como $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e NaOH ^[55]. Apesar deste grande espaçamento interplanar basal que seria de sucesso em intercalações para moléculas grandes, incluindo para síntese de polímeros, este método traz desvantagens. Por exemplo, não se pode trocar o surfactante por outra molécula qualquer, nem maior nem menor, pois sua interação com as lamelas da birnessita é tão forte, devido às atrações eletrostáticas tanto da cabeça polar quanto da cauda apolar característica de surfactantes, que poderia destruir a estrutura. Conseqüentemente, Sun *et al.* citam vários fatores de grande influência que são importantes para a preparação de mesoestruturas lamelares, incluindo concentração do surfactante, razão $\text{OH}^-/\text{Mn}^{2+}$, CTAB/ Mn^{2+} e tempo de envelhecimento, para encontrar a melhor condição de síntese para tais materiais. Então, estas espécies de materiais podem ser usadas tanto como precursores de materiais interlamelares sustentados por pilares quanto como precursores para a preparação de óxidos de manganês mesoporosos, os do tipo túneis^[55].

I.2.8.3 – Dispositivos eletrônicos moleculares e a valência mista

Pesquisas atuais mostram interesse no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos moleculares que podem ser usados como meio de armazenagem de dados magnéticos e/ou ópticos. Compostos de interesse específico são materiais moleculares biestáveis tendo dois estados aproximadamente degenerados com diferentes propriedades ópticas e/ ou magnéticas. Tais complexos envolvidos têm uma sensibilidade apreciável a ambientes com perturbação externa (fótons ou temperatura) podendo conduzir a uma interconversão entre os dois estados eletrônicos degenerados. Exemplos de alguns complexos biestáveis incluem complexos de valência mista^[56]. A partir disso podem surgir interesses tais como intercalação de complexos destas espécies e de outras espécies na própria matriz de óxido de manganês, podendo resultar em futuros produtos de intercalação muito promissores, lembrando-se que as próprias lamelas da birnessita têm manganês com valência mista variando de três a quatro.

Valência mista é importante em Biologia, Química e Física. A valência mista ocorre em enzimas redox de manganês, em nódulos de óxidos de manganês natural (a birnessita propriamente dita), sistemas quimioluminescentes, com transferência de elétrons e eletrocatalise, eletrocromismo, baterias recarregáveis secundárias não-aquosas, sistemas magnéticos, cerâmicos e biológicos. Os sistemas de óxidos de manganês microporosos são todos preparados por estratégias semelhantes, conforme item I.2.3, na página cinco desta introdução^[32]. Tais sistemas de valência mista são sempre de interesse fundamental e para aplicações potenciais em adsorção, catálise, baterias, e outras áreas^[57].

I.2.9 – ANÁLISES ATUAIS

Análises interessantes para estudar os sistemas hospedeiros do tipo da birnessita já vêm sendo feitas. sejam elas por espectroscopia Raman, análise da estrutura próximo da

borda por absorção de raios-X (XANES, *X-Ray Absorption Near-Edge Structure*) ou análise da estrutura fina por absorção de raios-X (EXAFS, *X-Ray Absorption Fine Structure*).

As características vibracionais dos dióxidos de manganês tipo birnessita foram relatadas pela primeira vez em 2003 por espectroscopia de espalhamento Raman. Esta ferramenta prova ser útil para a identificação de ambientes locais das estruturas lamelares tais como: Libirn, Nabirn, Sgbirn e SgCobirn, onde Sg significa obtido pela técnica de sol-gel.

Propriedades estruturais como o grau de polimerização no caso de dióxidos de manganês ou o grau de distorção do poliedro MnO_6 , confirmam que a birnessita ocorre numa infinidade de variedades estruturais. Todas baseadas no mesmo retículo cristalino, mas diferenciando-se na ordem do retículo, no estado de oxidação do manganês, e nos cátions substituintes. Verifica-se semelhanças muito próximas entre birnessitas e outros óxidos de manganês com íons lítio intercalados tais como LiMnO_2 e espinélio $\text{Li}_{0,52}\text{MnO}_{2,1}$. Nestes resultados, pode-se identificar vários modelos estruturais: (i) impressões digitais espectroscópicas específicas das fases únicas SGB, (ii) a ocupação de sítios por íons cobalto em compostos SgCobirn, (iii) vibrações devido aos íons lítio com sua vizinhança de oxigênios na birnessita $\text{Li}_{0,32}\text{MnO}_{2,0,6}\text{H}_2\text{O}$ observados em 280 cm^{-1} , (iv) modo de estiramento simétrico ativo-Raman do tetraedro LiO_4 observado em $\text{Li}_{0,52}\text{MnO}_{2,1}$ sob 437 cm^{-1} ; e (v) correlação entre o espaçamento interplanar basal e as frequências do modo de estiramento de óxidos birnessita^[58].

No caso de medidas EXAFS, nota-se que na ausência de arseneto $((\text{As(III)O}_{3-n}(\text{OH}))^{(n-3)})$, $n = 0$ até 3), o predominante complexo de arsenato $((\text{As(V)O}_{4-n}(\text{OH}))^{(n-3)})$, $n = 0$ até 3) adsorvido na birnessita de potássio sintética tem $2,0 \pm 0,4$ átomos de Mn na vizinhança, sugerindo que a adsorção ocorre primeiramente em sítios Mn(IV) em óxidos com prótons intercalados (HMOs). Contudo, diferenças claras nos espectros de XANES e EXAFS indicaram que o ambiente de coordenação de amostras com Se e/ou no grau de

ordenamento atômico nas amostras HMO submetidas à sorção é diferente daqueles ambientes nos precipitados cristalinos tipo seleneto-Mn(II), $((\text{Se(IV)O}_{3-n}(\text{OH}))^{(n-2)})$, $n = 0$ a 2). Neste caso, estes estudos apontam uma interação significativa entre oxoânions Se e Mn em HMOs que parecem ser menos importantes que sistemas As(V)/HMO, no qual uma dissolução redutiva da superfície do Mn não ocorre. É também interessante analisar uma fotomicrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, *Transmission Electronic Microscopy*), **Figura 12**, com aglomeração de cristalitos obtida por estes mesmos pesquisadores que utilizaram estas amostras para posterior análise da distância interatômica As – Mn igual a cerca de 3,22 Å através de EXAFS^[59].

Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS, *X-Ray Photoelectronic Spectroscopy*) também mostraram a possível aceitação de elétrons do arsênio tanto por Mn(III) quanto por Mn(IV) em $[\text{Mn(III)OOH}]$, manganitas, mas sítios com Mn(III) na superfície inibem o processo quando há Se(IV) em HMO. Esta espécie de manganês vem a ser uma importante variável na atividade redox, pois faz parte da fase anterior ao Mn(IV) na síntese da birnessita, por exemplo, e quando é oxidado por diferentes etapas, isto é, submetido a diferentes temperaturas e tempos em atmosfera com fluxo de gás oxigênio, uma grande variedade de fases pode ser obtida^[60].

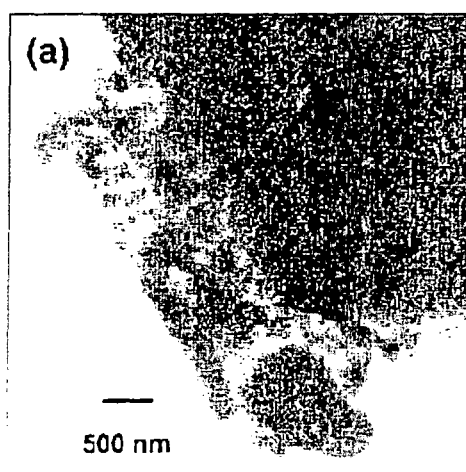


Figura 12 – Imagem TEM da Kbirn, com célula unitária hexagonal^[60].

I.2.10 – Técnicas empregadas em Ciências do Estado Sólido

I.2.10.1 – Espectroscopias eletrônicas

Técnicas de espectroscopias eletrônicas medem a energia cinética de elétrons que são emitidos da matéria como uma consequência do bombardeamento de elétrons com radiação ionizante ou partículas de alta energia. Vários processos ocorrem quando átomos são expostos à radiação ionizante. O processo mais simples que ocorre é a ionização direta de um elétron proveniente ou de um nível de valência ou de um nível interno. A energia cinética, E , do elétron ionizado é igual à diferença entre a energia, $h\nu$, da radiação incidente e a energia de ligação ou potencial de ionização, E_L , do elétron, isto é, $E = h\nu - E_L$, sendo que h é a constante de Planck e ν é a frequência da luz (c/λ , razão da velocidade da luz e comprimento de onda da radiação). Há uma faixa de E_L para um átomo correspondendo à ionização de elétrons provenientes de níveis internos diferentes e níveis de valência, e os valores de E_L são característicos para cada elemento. Medidas de E , e portanto E_L , produzem meios para identificação de átomos e compõem a base fundamental da técnica ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* – análise química por espectroscopia de elétrons), desenvolvida por Siegbahn e seus colaboradores em Uppsala, em 1967^[89]. A radiação ionizante que é usada em ESCA é usualmente ou raios-X (radiação monocromática de Mg $K\alpha$, 1254 eV ou Al $K\alpha$, 1487 eV) ou luz ultravioleta (descarga de He, 21,4 eV e 40,8 eV para transições $2p \rightarrow 1s$ no átomo de hélio, He, e seu íon He^+ , respectivamente). Desta forma, esta técnica também é conhecida como XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – espectroscopia fotoeletrônica de raios-X) e UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* – espectroscopia fotoeletrônica de ultravioleta). A principal diferença entre XPS e UPS está na localização dos níveis eletrônicos que são acessíveis para ionização^[89].

Uma outra técnica relatada é a espectroscopia por elétrons de Auger (AES – *Auger Electron Spectroscopy*). Nesta técnica os elétrons que são ejetados e detectados não são os elétrons primários ionizados, como em ESCA, mas são produzidos por processos secundários envolvendo o decaimento de átomos ionizados de estados excitados para estados com energia menor. O processo ESCA pode ser descrito como: átomo A submetido à radiação $\rightarrow A^{+*} + e^-$ (ESCA), onde A^{+*} se refere a um átomo ionizado que está no estado excitado. Esta condição de estado excitado ocorre ou se o elétron é ejetado de um nível interno, provocando a formação de uma vacância, ou se outros elétrons no átomo foram promovidos a níveis de energia mais altos, normalmente níveis vazios, durante a irradiação. Os átomos excitados decaem quando elétrons caem em vacâncias localizadas em níveis de energia menores. A energia é consequentemente liberada por um ou dois métodos: $A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu$ (raios-X, UV) ou $A^{+*} \rightarrow A^{++} + e^-$ (elétrons de Auger). A energia pode ser emitida como radiação eletromagnética: isto é, o método normal pelo qual raios-X são produzidos, porém para átomos mais leves são gerados fótons por ultravioleta. Alternativamente a energia pode ser transferida para um outro elétron (de um nível mais externo) no mesmo átomo, o qual é então ejetado. Tais elétrons ionizados secundariamente são conhecidos como elétrons de Auger. Os espectros obtidos por AES são complexos e difíceis de se interpretar^[89].

Nas últimas duas décadas, a ESCA provou ser uma técnica poderosa para determinação de níveis de energia em átomos e moléculas. Nas ciências de estado sólido, ela é particularmente útil como uma técnica para estudo de superfícies, por causa dos elétrons não muito energéticos que são produzidos (usualmente sua energia é muito menor do que 1 keV) e são rapidamente absorvidos pela matéria sólida. Consequentemente, eles não podem escapar dos sólidos a menos que eles sejam ejetados dentro de $\sim 20 \text{ \AA}$ a 50 \AA da superfície. Informação do interior da estrutura de sólidos (*bulk*) também é obtida, quando

se produz um sólido de espessura não superior a 100 Å ou se admite que a camada da superfície é representativa do *bulk* como um todo, como ocorre em compostos lamelares onde a seqüência dos átomos se repete ao longo do eixo *c* da célula unitária (menor unidade representativa do cristal que se repete por translação por todo o retículo), por exemplo^[89].

I.2.10.2 – Espectroscopia vibracional

A chamada radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A faixa do infravermelho próximo se situa entre 14290 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, a faixa do infravermelho médio se situa entre 4000 cm⁻¹ a 666 cm⁻¹, e a do infravermelho distante entre 700 cm⁻¹ a 200 cm⁻¹^[71,72,90].

Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem às bandas que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite ao químico a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta a tabelas, de informações estruturais úteis^[71].

A utilização do espectro de infravermelho deve ser sempre feita em conjunto com outros dados para determinar estrutura de compostos. E no caso de reações de intercalação o espectro de infravermelho não confirma a intercalação de espécies convidadas e sim através dele é apenas possível saber se a espécie convidada está realmente presente no composto obtido^[71].

A radiação no infravermelho de número de onda (c / λ , sendo que c é a velocidade da luz, 3×10^8 m s⁻¹) menor do que cerca de 100 cm⁻¹ (isto é, um comprimento de onda, λ , maior do que 100 μm), quando absorvido por uma molécula, converte-se em energia de rotação

molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas^[71].

A radiação infravermelha na faixa de 10000 cm^{-1} a 100 cm^{-1} quando absorvida converte-se em energia de vibração molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos^[71,72,90].

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou intensidade de absorção (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A intensidade de absorção é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10}(1/T)$ ^[71].

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares (*bending vibration*)^[72,90]. Uma vibração de deformação axial (ν) é um fenômeno rítmico ao longo do eixo da ligação de forma a que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente (simétrica, ν_{sim} , ou assimetricamente, ν_{as}). As vibrações de deformação (δ) angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos (isto é, no plano, assimetricamente, ρ , simetricamente, δ_{sim} ou σ com movimento de tesoura (*scissoring*)), seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo (isto é, fora do plano, assimetricamente, γ ou τ , simetricamente, w), **Figura 13**. Assim, por exemplo, a deformação angular assimétrica no plano, a deformação angular assimétrica fora do plano e as vibrações torcionais pertencem a esta última categoria e

envolvem uma mudança nos ângulos de ligação com referência a um conjunto de coordenadas colocadas de modo arbitrário na molécula^[71,72,90].

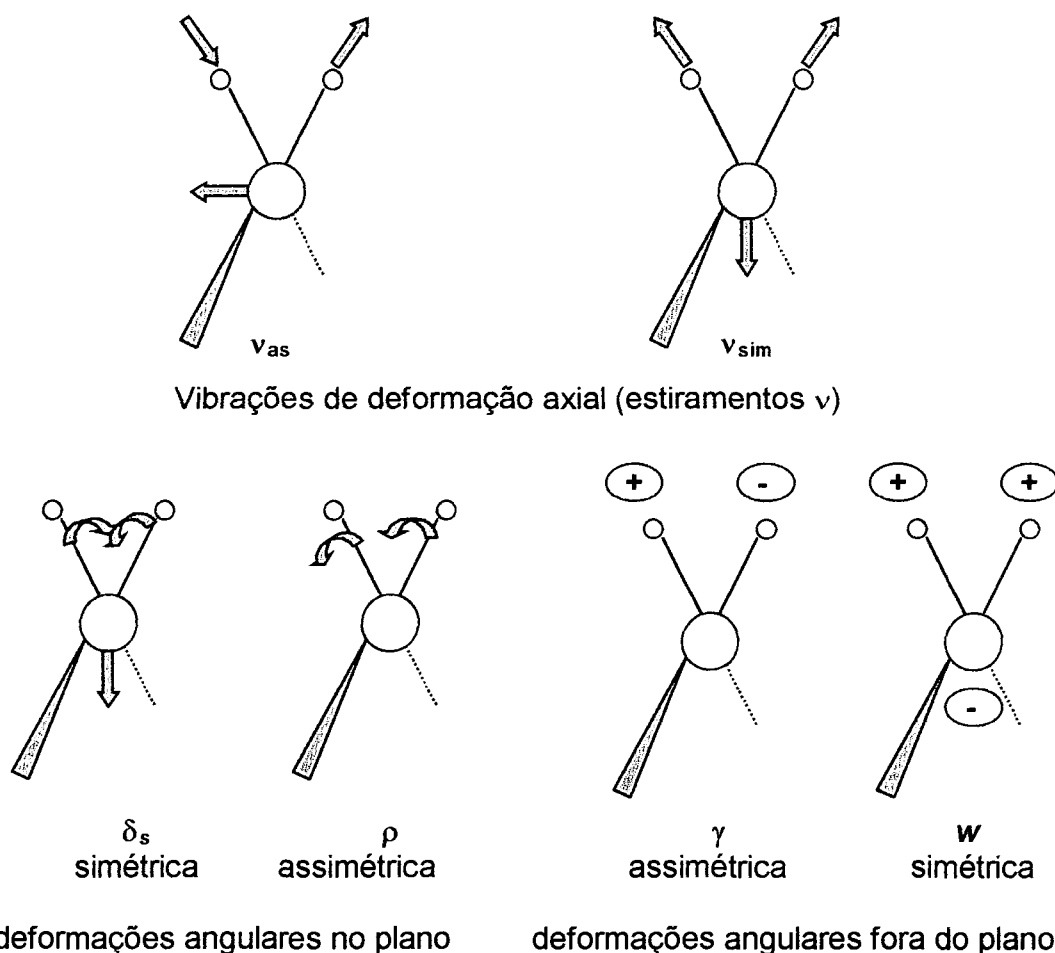


Figura 13 – Modos vibracionais para um grupo CH_2 (+ e – indicam movimento perpendicular ao plano da página)^[71,90].

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é absorção de energia radiante^[71,72,90].

As moléculas têm tantos graus de liberdade quanto o total de graus de liberdade de seus átomos considerados individualmente. Como cada átomo tem três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas do sistema cartesiano (X, Y, Z), necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula. Apenas dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular^[71].

No caso da molécula de CO₂ linear com quatro ligações fundamentais, a deformação axial simétrica não é ativa no infravermelho, pois não produz alteração no momento dipolar da molécula. As deformações angulares simétricas no plano são equivalentes e são as componentes cartesianas dos movimentos de deformação angular simétrica em qualquer dos planos que contêm o eixo internuclear. Estas deformações têm a mesma frequência (número de onda com a velocidade da luz ocultada) e são ditas duplamente degeneradas (δ_{sim} em 666 cm⁻¹)^[71]. Isto será citado adiante por atribuição tentativa nos itens que tratam da caracterização por espectroscopia no infravermelho médio.

O número teórico de vibrações fundamentais (frequências de absorção) raramente é observado porque as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas (múltiplos de uma dada frequência fundamental) e vibrações de combinação (somas e diferenças de bandas fundamentais). Outros fenômenos também reduzem o número de vibrações, como, por exemplo: (a) frequências fundamentais que caem fora da região de 4000 cm⁻¹ a 666,67 cm⁻¹; (b) vibrações fundamentais muito fracas para serem observadas; (c) vibrações fundamentais tão próximas que sua separação é difícil; (d) ocorrência de bandas degeneradas provenientes de várias absorções de mesma frequência em moléculas de alta simetria; (e) o não aparecimento de certas vibrações fundamentais no infravermelho por não provocarem alteração no momento de dipolo da molécula^[71,72,90]. É importante ressaltar que a palavra frequência citada trata-se da frequência vibracional, mas é medida em cm⁻¹, isto é, número de onda característico da banda de absorção^[71,90].

1.2.10.3 – Difração de elétrons e difração de raios-X

Sabe-se que elétrons são difratados por espécimens cristalinas; e na difração de elétrons assim como com raios – X, a lei de Bragg ($2d \sin \theta_{\text{Bragg}} = n\lambda$, onde n é um número inteiro conhecido como ordem de difração ou múltiplo de λ , comprimento de onda da radiação) se aplica^[89,91]. Em compostos lamelares este d é observado por difração de raios-X de pó e conhecido como espaçamento interplanar basal (distância entre a base de uma lamela e a base da outra lamela no mesmo composto).

A análise de modelos de difração envolve dois níveis: (a) geometria, i.e., a posição das linhas de interferência ou pontos de difração (*spots*), e (b) intensidade. Somente da geometria uma grande quantidade de informação já pode ser obtida^[91].

Assim como com difração de raios – X, é fundamental se ter conhecimento dos índices de Miller (índices indicados pelo recíproco das coordenadas dos planos difratados) também na difração de elétrons.

Tanto em difração de elétrons como em difração de raios – X, modelos de cristais únicos e modelos de difração policristalinos são distinguidos. Cristais únicos produzem modelos de *spots* tridimensionais. Materiais policristalinos produzem modelos de anéis (anéis Debye-Scherrer). Modelos de cristais únicos são produzidos quando o feixe de elétrons ilumina um cristalito individual. Para a maioria das folhas finas de metais esta condição é freqüentemente satisfeita, especialmente para a difração da área selecionada (SAD – *Selected Area Diffraction*), desde que a abertura da SAD limite a área amostral para um diâmetro de somente 1 – 2 μm . Portanto, se o tamanho de grão for pequeno e muitos grãos forem iluminados simultaneamente, anéis Debye-Scherrer serão produzidos. Estes são contínuos somente se o tamanho de grão for suficientemente pequeno ($\ll 1 \mu\text{m}$). De outra maneira os anéis são manchados ou borrados^[91].

Por análise de outro tipo de modelo os parâmetros do retículo e/ou seus espaçamentos (valores – d) da área da amostra difratada podem ser determinados. Este é um importante benefício da difração de elétrons em muitas investigações metalúrgicas. Por outro lado, a orientação cristalográfica do cristal pode ser determinada por modelos de cristais únicos. Uma aplicação prática muito importante é a solução do problema como para determinar as direções e planos cristalográficos, numa dada imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*)^[91].

Uma das características mais importantes da difração de elétrons é o ângulo de difração muito pequeno, o qual é uma consequência do pequeno comprimento de onda λ de elétrons. Então, tem-se que: os planos do retículo refletidos são aproximadamente paralelos ao feixe primário; reflexões são obtidas somente daqueles planos do retículo os quais têm o feixe primário como um eixo de zona. Lembrando-se que o eixo de zona pode ser encontrado quando o produto interno dos índices de Miller referentes aos planos é igual à zero, isto indica que estes planos contêm um eixo de zona existente. Isto é, as reflexões somente são obtidas de planos do retículo que têm o feixe primário como um eixo de zona. Assim, os planos do retículo são aproximadamente paralelos ao feixe primário, e, conseqüentemente, com o eixo de zona passando paralelamente entre eles^[91]. Veja a **Figura 14**.

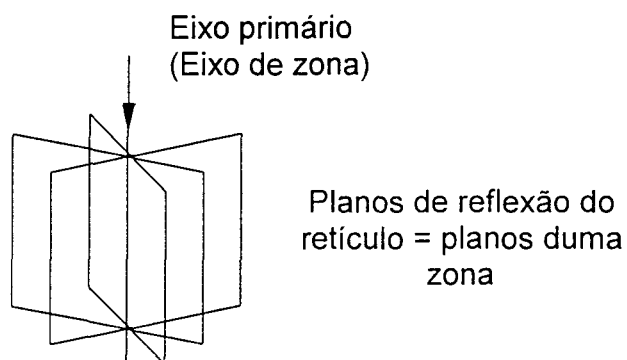


Figura 14 – Feixe primário como eixo de zona^[91].

Por causa do pequeno ângulo de difração, a função $\sin \theta$ na equação de Bragg ($2d \sin \theta = n \cdot \lambda$) pode ser substituída por θ . Esta simplificação tem uma importante consequência. A **Figura 15** mostra uma importante seção longitudinal contendo o feixe primário. O feixe difratado, a amostra difratando, o anteparo ou tela de imagem (ou placa fotográfica), e em seus tamanhos grandemente exagerados, o ângulo de Bragg θ e o ângulo de difração 2θ . L é a distância entre a amostra e a placa fotográfica e é chamada de comprimento de câmara, e R é a distância na placa entre o feixe transmitido (de ordem zero) e o *spot* de difração. Esta figura também mostra que $\tan \theta = R/2L$; e por causa do pequeno valor de θ , segue-se que $\theta = R/2L$. Consequentemente, a equação de Bragg pode ser reformulada como $n \lambda = 2d \sin \theta = 2d \theta = 2d R/2L$ ^[91].

Aqui n vai ser indicado como 1 (porém ordens n maiores são tomadas a partir dos múltiplos correspondentes dos índices de Miller – regra de multiplicidade), com a equação reformulada levando à equação básica $\lambda L = Rd$.

Para os elétrons monoenergéticos usados num microscópio eletrônico, o produto λL é uma constante, sendo chamada de constante de difração ou constante de câmara^[91].

Para a maioria dos microscópios eletrônicos que usam 100 kV, o comprimento de câmara L é aproximadamente 500 mm. Com um comprimento de onda $\lambda = 0,0037$ nm (100 kV), a constante de câmara λL é, aproximadamente, 1,8 – 2 [mm x nm]. Então, quando o modelo de difração de elétrons vai ser analisado, este valor deve ser conhecido precisamente, isto é, tem que ser calibrado com padrões ou por outros procedimentos. A constante de câmara não é um instrumento constante, pois L , assim como R , está sujeito à variações. Estas são causadas por diferenças na posição exata da amostra e por variações no conjunto de magnificações nominais pelas lentes projetoras. A padronização freqüente da constante de câmara produz, um benefício adicional, uma verificação do comprimento de

onda atual (desvios do valor nominal da alta voltagem podem ser detectados, indicando o mal funcionamento do microscópio) ^[91].

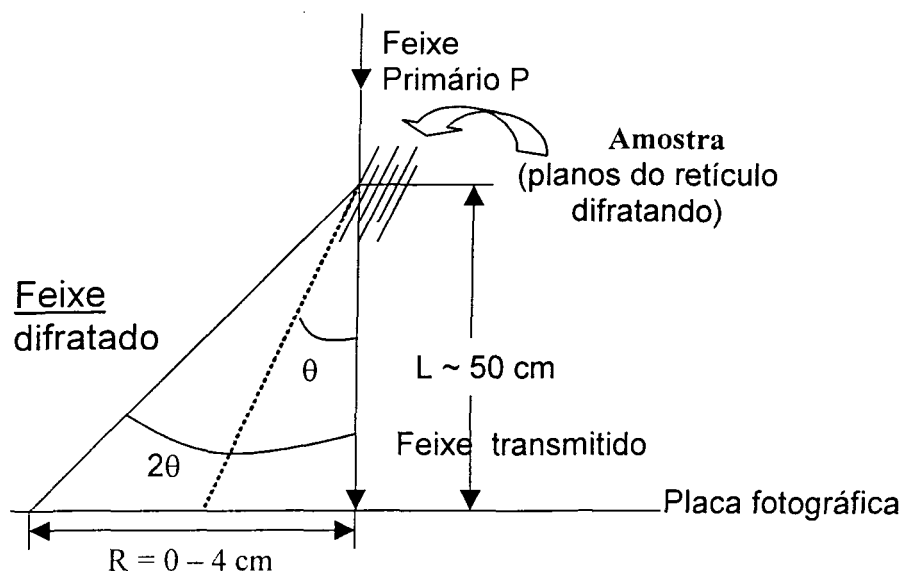


Figura 15 – Diagrama para derivação da equação básica para difração de elétrons (caminho simplificado do raio; o efeito de focalização no microscópio eletrônico está omitido) ^[91].

I.2.10.4 – Microscopias eletrônicas versus difração de raios-X

Na microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*), um feixe de elétrons de alta energia (30 – 300 keV) é utilizado para sondar diferentes aspectos de um material ^[89,91].

As SEM fornecem informações sobre a superfície do material e sua composição química (existência de diferentes fases, etc.). A TEM permite identificar o arranjo atômico do material, podendo revelar a sua estrutura, a presença de defeitos em interface, etc. ^[91].

Um dos tópicos de grande interesse atualmente é o estudo de materiais nanoestruturados, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Tanto a homogeneidade destes materiais como a caracterização estrutural são fundamentais para a compreensão de suas propriedades ^[92].

Veja os itens seguintes, que mostram uma excelente comparação entre a difração de raios-X, designada por DX, e a difração de elétrons, designada por DE^[91].

Semelhanças:

- (i) Natureza de superposição de ondas, conduzindo a: lei de Bragg; fator de estrutura; e leis de extinção*;
- (ii) Tipos de modelos de difração: cristal-único (Laue); Debye-Scherrer; e modelos de textura;
- (iii) Possibilidade da determinação da orientação do cristal a partir de modelos de difração de cristal único (compare isso com as diferenças no item vii).

Diferenças:

- (i) Natureza do processo de espalhamento em átomos individuais, isto é: (DE) → espalhamento pelo núcleo do átomo, (DX) → espalhamento pelos elétrons nos níveis;
- (ii) Comprimentos de onda da radiação: (DE) → λ tão pequeno que o ângulo de difração é somente $0 - 2^\circ$, portanto, $\sin \theta \sim \theta$; o modelo de difração é aproximadamente uma seção do plano através do retículo recíproco; (DX) → todos os ângulos de difração ocorrem acima de 180° ; portanto, o *locus* dos *spots* de difração é a esfera de Ewald**;
- (iii) Intensidade dos *spots* de difração: devido às interações mais fortes que ocorrem com o núcleo do átomo durante (DE), a intensidade é $10^6 - 10^7$ vezes maior do que a observada com (DX);
- (iv) Penetração da radiação como uma consequência do item iii acima, tem-se as seguintes ordens de magnitude: com (DE) → $1 \mu\text{m}$ ou menor; com (DX) → $100 \mu\text{m}$.
- (v) Volume afetado de amostra como uma consequência do item iv da seção transversal do feixe, tem-se para: (DE) $\sim 1 \mu\text{m}^3 = 10^{-9} \text{mm}^3$; (DX) de $0,1$ até 5mm^3 ;

(vi) Precisão na determinação da orientação cristalográfica: para (DX) $\rightarrow 1^\circ$ ou melhor; para (DE) $\pm 5^\circ$ ou pior se somente modelos de difração com *spots* forem utilizados; melhor se linhas Kikuchi***, métodos de centro de gravidade, ou procedimentos especiais semelhantes forem utilizados.

(vii) Não-ambiguidade na determinação da orientação: com (DX), o padrão Laue geralmente tem uma simetria *onelfold* (repetição a cada 360° de rotação \neq *three-fold* que significa ternário ou repetição de motivo a cada 120° de rotação em torno do eixo z, por exemplo); o modelo de difração obtido com (DE) tem uma simetria binária (repetição após 180° de rotação); conseqüentemente, a análise de um modelo de difração vai ser então ambígua (somente aquelas orientações que são produzidas por uma rotação de 180° em torno do feixe primário são indistinguíveis).

(*) Coeficiente de extinção se refere à distância até onde o elétrons (e^-) pode penetrar.

Assim, sabe-se que: m_{e^-} , feixe de elétrons (EM) \gg ($m_{\text{fóton}} = 0$), Raios – X e γ , onde m é a massa, e EM é microscópio eletrônico.

(**) Esfera de Ewald – também chamada de esfera de reflexão, é uma imagem geométrica que pode ser explicada da seguinte maneira:

Primeiro, a radiação com vetor \mathbf{k}_0 é desenhada por definição sendo $1/\lambda$ (Figura 16). O ponto final deste vetor toca a origem O do espaço recíproco de K. Nesta figura, o retículo é indicado por vários *spots*. Ao redor do ponto inicial de \mathbf{k}_0 , a esfera é desenhada com raio igual ao comprimento de seu vetor, chamado $1/\lambda$, isto é, a esfera passa através de O. Esta esfera é a esfera de Ewald. Um máximo de O ocorre quando, por probabilidade, um ponto \mathbf{g} do retículo recíproco cai exatamente na superfície da esfera. Neste caso, $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}$, isto é, a diferença é um vetor no espaço recíproco, como pode ser visto na Figura 16. Além disso,

pode ser que os planos do retículo (hkl) associados com \mathbf{g} estejam na posição de reflexão de Bragg com $1/d = |\mathbf{g}|$; os planos do retículo são normais ao \mathbf{g} e na **Figura 16**, tem-se que $\sin \theta = (g/2)/(1/\lambda) = \lambda \cdot g/2 = \lambda/2d$ ou $\lambda = 2d \sin \theta$, isto é, a condição de Bragg. Na nomenclatura do espaço recíproco e com os vetores \mathbf{k} e \mathbf{k}_0 , a condição de Bragg é $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}$. Esta derivação, independente da equação de Bragg a partir de equações básicas, onde $2\theta = \text{ângulo}(\mathbf{k}, \mathbf{k}_0)$, obviamente, é uma condição necessária para sua correção, pois há pré-requisitos para esta derivação, com intensidade máxima causada pela superposição de várias ondas com diferenças de fase dos múltiplos inteiros de λ .

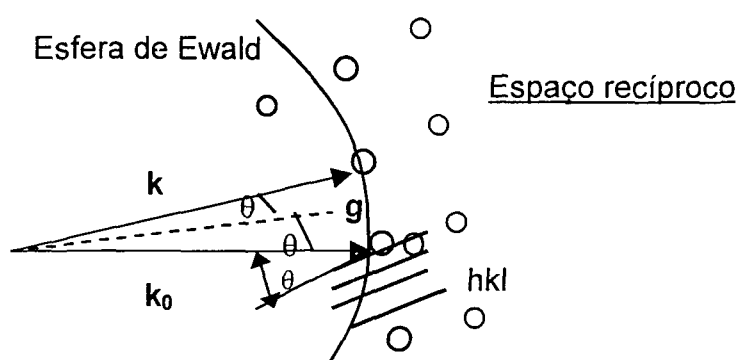


Figura 16 – Definição da esfera de Ewald no retículo recíproco^[91].

(***) Linhas Kikuchi – quando se investiga fenômenos de difração como uma função da espessura da folha analisada, examinando-se áreas a partir da borda da amostra, observa-se que *spots* de difração se tornam progressivamente mais fracos e que, em vez deles, aparece um sistema de linhas paralelas, claras e escuras (linhas conhecidas como Kikuchi). A origem das linhas Kikuchi indica que o espalhamento de elétrons em folhas mais grossas não é somente elástico, mas aumenta quando a espessura aumenta, sendo inelástico. Enquanto o espalhamento elástico em amostras cristalinas produz uma máxima separata de difração de Bragg, o espalhamento inelástico ocorre difusivamente em todas as direções com uma intensidade máxima na direção do feixe primário e intensidades decrescentes

quando o ângulo aumenta. Dentro da amostra, o feixe primário I_0 produz, ao longo de todo o seu caminho, um cone de raios espalhados inelasticamente. O λ é aumentado, somente insignificadamente, como uma consequência da perda de energia durante o espalhamento inelástico (isto é, a variação pode ser ignorada). De acordo com esta suposição, os elétrons espalhados inelasticamente podem agir como novos “feixes primários”. Estes feixes espalhados podem causar reflexão de Bragg em planos do retículo. Veja a Figura 17:

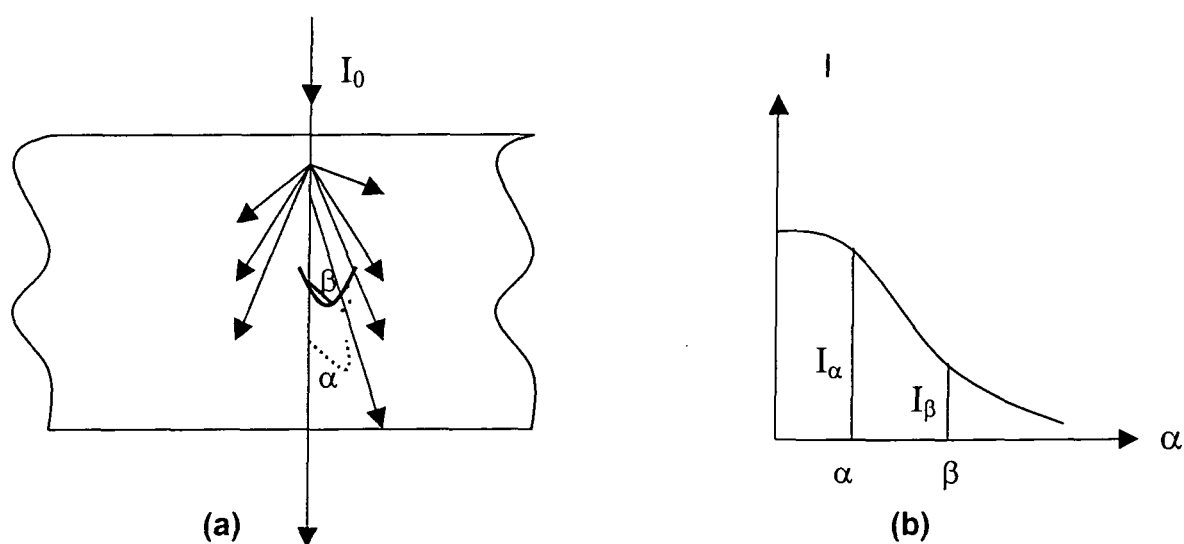


Figura 17 – Espalhamento inelástico na amostra: (a) seção transversal através da amostra; (b) esquema da intensidade espalhada de radiação espalhada inelasticamente^[91].

Sabe-se que cada plano do retículo, tal como marcado (hkl) na Figura 18, produz uma linha de interferência de Bragg, não um *spot*. Isto é devido ao fato de que, como mencionado, cones de raios são produzidos ao longo do caminho do feixe primário I_0 na amostra, e estes raios são “feixes primários” que irradiam os planos do retículo, não somente de uma, mas de todas as direções. Apesar de todos estes “feixes primários”, o plano do retículo reflete, por causa da condição de Bragg, somente aqueles raios que entram e saem com o ângulo θ , mas ao mesmo tempo conduzem simetricamente no plano

do retículo, isto é, numa superfície na forma de cone. Devido ao θ ser tão pequeno, a intersecção na placa fotográfica com a seção cônica desta interferência parece ser uma linha reta na placa. A linha é normal ao plano do papel^[91].

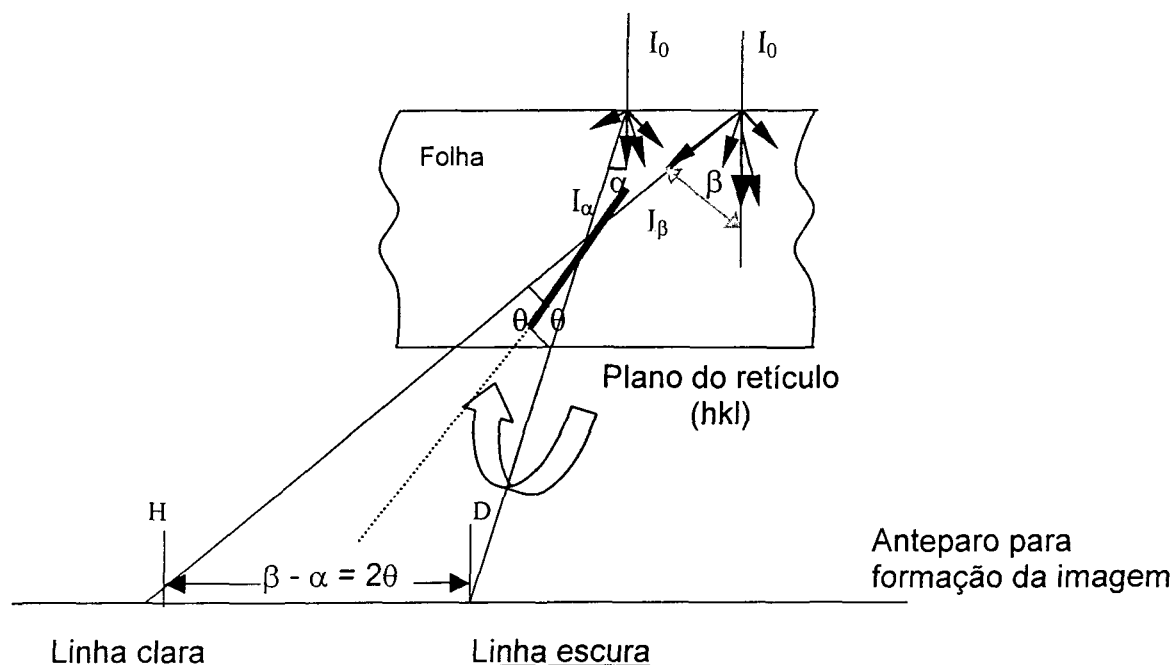


Figura 18 – Geração de linhas Kikuchi, seção através da folha. O desenho não está em escala; os ângulos α , β , e θ são na realidade muito pequenos, e a distância até o anteparo de formação de imagem é muito maior quando se compara com a espessura da folha analisada^[91].

I.2.10.5 – Análises térmicas

Análise térmica diferencial é uma técnica na qual a temperatura da amostra é comparada com a temperatura de um material inerte usado como referência durante uma variação de temperatura. A temperatura da amostra e da referência deveria ser a mesma até que algum evento térmico, tais como fusão, decomposição ou variações na estrutura cristalina, ocorra na amostra. No caso da temperatura da amostra ficar menor do que a da referência, a variação é endotérmica, caso contrário, será exotérmica^[89].

A técnica de calorimetria diferencial de varredura é semelhante à análise térmica diferencial. Uma amostra e uma referência inerte também são usadas, mas a célula tem um desenho diferente, onde a amostra e a referência são mantidas sob mesma temperatura durante o aquecimento programado e o calor extra que entra na amostra (ou na referência se a amostra sofre uma variação exotérmica) exigido para manter um equilíbrio é medido. Portanto, variações de entalpia são medidas diretamente. Em outros tipos de células utilizadas, a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida assim como na análise térmica diferencial, mas dependendo do desenho da célula a sua resposta pode ser calorimétrica^[89].

II – OBJETIVOS

II.1 – OBJETIVO GERAL

Estudo de compostos de intercalação (cátions convidados complexos e aminas) derivados do óxido de manganês de fase lamelar do tipo birnessita como matriz hospedeira para obtenção de modelo de precursores com fins de pós-intercalação de espécies maiores.

II.2 – OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sabendo-se sobre a interessante preocupação em se estudar estes tipos de sistemas, incluindo matrizes de óxidos de manganês, percebeu-se que é notável como há muitos caminhos ainda a serem investigados e utilizações a serem bem analisadas e postas em prática em grande escala, em especial para dispositivos eletrônicos e de baterias.

Assim, a birnessita de sódio será a nossa matriz alvo de investigações conjuntamente com cátions complexos (em especial cátions tris(etilenodiamina)cobalto(III), $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{3+}$, isto é, $[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{en})_3]^{3+}$) e aminas e seus cátions resultantes (em especial cátions hexilamínio $(\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+)$ em reações de intercalação por expansão.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Especificação sobre os códigos das amostras

Os compostos obtidos neste trabalho foram identificados com o prefixo mkf seguido de 3 dígitos numéricos, estes últimos formam o número de ordem. Por exemplo, o código mkf036 diz respeito à trigésima sexta amostra submetida à difração de raios-X de pó. O mesmo código vale para identificar a mesma amostra submetida a todas as outras medidas.

III.2 – Síntese do óxido de manganês de fase lamelar do tipo da birnessita

Bem semelhante à rota descrita por Feng *et al.*^[61], mas com fluxo de oxigênio sob velocidade diferente, isto é, maior, e uso da ordem inversa na adição dos reagentes descrita por Kuma *et al.*^[51] procedeu-se da seguinte maneira com as seguintes quantidades dos seguintes reagentes: 125 mL de NaOH 5 mol L⁻¹ (Aldrich), gás oxigênio, e 100 mL de MnSO₄.H₂O 0,5 mol L⁻¹ (Merck).

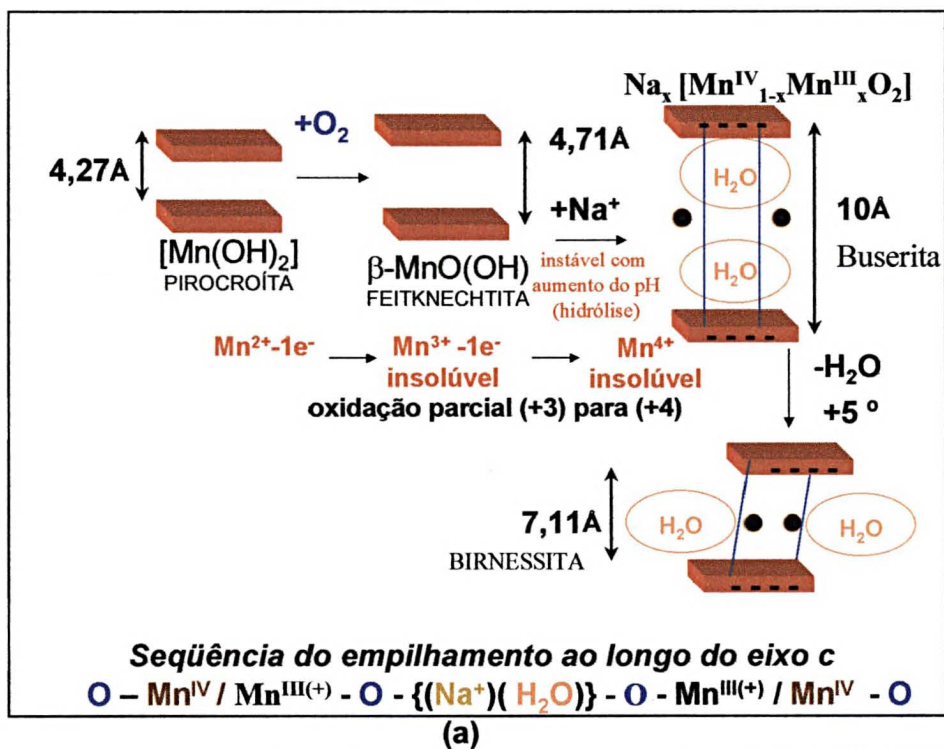
Adicionou-se lentamente com uma bureta, o hidróxido de sódio ao sulfato de manganês em solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ contido em um erlenmeyer de polietileno de alta densidade, mantido em agitação magnética por 24 h e enquanto a base estava sendo adicionada. O *erlenmeyer* contendo a solução de sulfato de manganês foi simultaneamente resfriado em banho de gelo, cerca de zero graus Celcius, até toda a base ter sido gotejada. Ao mesmo tempo, gás oxigênio foi borbulhado na solução com sulfato de manganês e hidróxido de sódio com uma velocidade de fluxo de 100 mL min⁻¹. Houve satisfação em termos da quantidade de oxigênio necessária, formando-se um precipitado marrom escuro a preto (ver espectros do visível no Apêndice A), com aspecto de um pó bem fino. Este precipitado foi lavado quatro vezes com água destilada até pH 8 – 9, sendo denominado de mkf047. Grande quantidade do sólido obtido foi armazenada no *erlenmeyer* de polietileno de alta densidade, em contato com a sua solução-mãe, cerca de 300 mL, com pH 14, e após quase

um ano manteve suas características originais, conforme monitoramento por difração de raios-X. Esta rota foi promissora, obtendo-se a birnessita de sódio, nomeada Nabirn6 neste trabalho.

A **Tabela 1** apresenta a descrição resumida da síntese adotada para se obter o óxido de manganês de fase do tipo birnessita utilizado nas reações de intercalação adiante. As etapas de reação se encontram na **Figura 19(a,b)**.

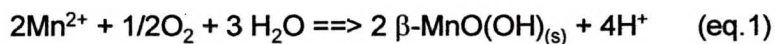
Tabela 1 – Resumo sobre o método de obtenção da birnessita de sódio

Rota	6 ^a
Reagentes	125 mL NaOH 5 mol L ⁻¹ ; O ₂ (g); 100 mL MnSO ₄ •H ₂ O 0,5 mol L ⁻¹
Procedimento	<div style="text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;">MnSO₄•H₂O</div> <div style="position: relative; height: 100px; margin: 5px auto;"> <div style="position: absolute; top: 0; left: 50%; transform: translate(-50%, -50%);"> <div style="position: absolute; top: -10px; left: 50%; transform: translate(-50%, -50%);">← NaOH lentamente</div> <div style="position: absolute; top: 20px; left: 50%; transform: translate(-50%, -50%);">← O₂ a 100 mL min⁻¹</div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;">Agitação magnética, T≈0°C</div> </div> </div>
Tempo de reação /(h)	24
Temperatura / (°C)	0
Método de lavagem	Centrifugação à 4000 rpm e adição de água destilada até pH 8 – 9 (sólido assim recém-tratado para as reações de intercalação adiante)
Código do primeiro difratograma de raios-X de pó promissor	mkf047
aspecto do produto final	sólido marrom escuro a preto (pó fino)



Formação da fase feitknechtita metaestável até o Mn^{IV}

(rota até a hausmanita $Mn_3O_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-}MnOOH$ manganita cor ocre)



Baixa Temperatura



O aumento do pH favorece o consumo de Mn^{2+} e a formação de Mn^{4+} , equação 1+2, gerando a hidrólise da feitknechtita.

(b)

Figura 19 – Síntese da Nabim6: (a) esquema mostrando outras fases envolvidas e seqüência do empilhamento dos elementos na estrutura lamelar; (b) possíveis reações envolvidas, onde caso não houvesse resfriamento poderia-se gerar a fase espinélio da hausmanita^[80,83].

Tabela 2– Variação de energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$) das espécies precursoras da birnessita^[84].

Espécie	$\Delta_f G^\circ / (\text{kcal mol}^{-1})$
Precussores iniciais:	
$\text{O}_{2(\text{aq})}$	3,9
$\text{MnSO}_{4(\text{aq})}$	-232,5
$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	-177,97
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	-54,5
Fases obtidas:	
$\text{Mn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ (pirocroíta)	-147,14
$\beta\text{-MnO}(\text{OH})$ (feitknechtita)	-129,8
$\delta\text{-MnO}_{2(\text{s})}$ (birnessita)	-108,3
Outras fases não observadas:	
Mn_3O_4 (hausmanita)	-306,7
$\gamma\text{-MnO}(\text{OH})$ (manganita)	-133,3

A **Tabela 2** mostra as energias livres de Gibbs padrão de formação ($\Delta_f G^\circ$) para várias espécies possíveis de serem encontradas durante a rota de síntese da birnessita. O $\Delta_f G^\circ$ para a $\delta\text{-MnO}_2$ é relativamente baixo quando comparado com outras fases obtidas por rotas que não exigem o resfriamento utilizado. O motivo de se ter apresentado esta tabela aqui é devido ao fato de que condições de entalpia são fatores que devem ser bem controlados para se obter a fase do tipo birnessita, mas não é comentado em literaturas recentes^[84].

III.3 – Síntese do cátion hexilamínio

13,5 mL de hexilamina ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_2$) pura (99%, Merck) foi dissolvida em 50 mL de água destilada, num erlenmeyer de 100 mL. Esta solução foi titulada até serem gastos 2,7 mL de ácido sulfúrico concentrado 98%, Reagen. Ultrapassou-se o ponto de equivalência, monitorado por curva de titulação (**Figura 21(a,b)**), obteve-se o hidrogenossulfato de hexilamínio ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \text{HSO}_4^-$, $198,26 \text{ g mol}^{-1}$), sólido aparentemente incolor bem cristalino, apenas visualmente perceptível quando depositado numa placa de vidro, além de sulfato de hexilamínio. Ambos foram caracterizados e confirmados por difração de raios-X (amostra mkf076) e espectroscopia de infravermelho médio. A solução final contendo hidrogenossulfato de hexilamínio foi $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ com $\text{pH} = 5$.

III.4 – Intercalação sem excesso de sal hexilamínio na Nabirn

A solução de sal hexilamínio (HeA^+) obtida no item III.3 como $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ foi diluída para $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (isto é, 204 vezes). Utilizou-se 0,2000 g de Nabirn6 sobre a qual foi adicionado 5,8 mL de HeA^+ $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se 20 mL de água destilada, deixou-se em repouso e em seguida o material foi lavado com água destilada (amostra sem lavagem - mkf095 e amostra lavada - mkf101).

Este procedimento foi realizado numa terceira vez no qual a relação estequiométrica não foi necessariamente respeitada (íons sódio seriam trocados por igual valor de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de íons HeA^+ em vez de 0,1 mol como a estequiometria apresentada pela literatura para a birnessita). A relativa escassez de cátion trocado evitou uma possível esfoliação espontânea, e o alargamento dos picos observados em alguns procedimentos, com mascaramento do espaçamento interlamelar desejado, não foi mais provocado (ver **Apêndice B**). Este procedimento foi bem mais promissor, em especial quando a amostra foi

mantida um mês sob repouso, conforme difratogramas de raios-X, incluindo a amostra mkf123, lavada com água destilada.

III.5 – Síntese do iodeto de tris(etilenodiamina)cobalto(III) trihidratado^[62,63]

Colocou-se 8,3 mL de uma solução de etilenodiamina (24 %, Aldrich), sendo 2 mL de etilenodiamina com 6 mL de água destilada, sob aeração. A esta solução, adicionou-se 0,8 mL de ácido clorídrico concentrado (Reagen), ocorrendo reação exotérmica. Em seguida, adicionou-se uma solução de sulfato de cobalto heptahidratado (Aldrich) (2,8 g com 5 mL de água destilada) e 0,5 g de carvão ativado. Passou-se um forte fluxo de oxigênio a 80 mL min⁻¹ durante quatro horas para oxidar o Co(II) a Co(III).

Enquanto isso, preparou-se o reagente determinante do tipo de isomeria, que foi o D-tartarato de bário. Pesou-se 1,5 g de ácido D-tartárico (H₂C₄H₄O₆) (Merck), que foi misturado com 7,5 mL de água destilada. Sob esta solução, adicionou-se lentamente e sob agitação, 2,0 g de carbonato de bário (Aldrich). A suspensão foi levemente aquecida e mantida sob agitação durante 30 minutos. Esta foi filtrada (F1), e o precipitado (R1) foi lavado com água gelada, cerca de 5 °C, e seco em estufa a 110 °C. O filtrado foi descartado. Após quatro horas sob o fluxo de oxigênio, verificou-se que o pH estava em torno de 7,0 (caso contrário, seria necessário ajustar o pH com ácido clorídrico diluído ou etilenodiamina); a solução foi aquecida à 70 °C, durante 15 minutos em banho-maria, resfriada e filtrada (F2). O carvão (R2) foi lavado com água quente a 60 °C, e descartado; sobre o filtrado (F2) foi adicionado 2,9 g de D-tartarato de bário recém-preparado ♦ com agitação magnética. Esta última solução foi aquecida durante 30 minutos e filtrada. O precipitado (R3) foi lavado com água quente e descartado. O filtrado (F3) foi mantido sob repouso durante sete dias. Após este tempo, formaram-se cristais dentro da solução. Estes foram retirados com o auxílio de um

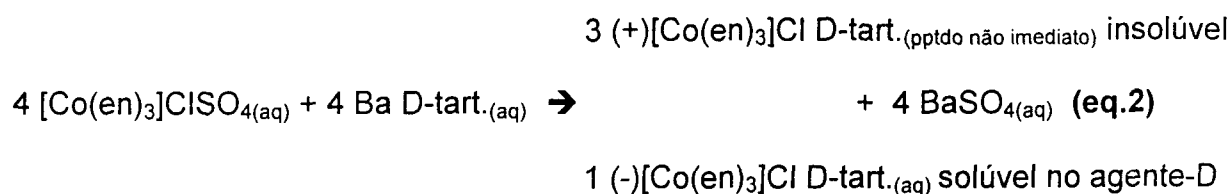
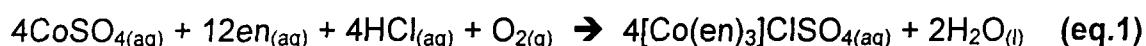
bastão de vidro e guardados, a solução foi evaporada até aproximadamente 5,6 mL e resfriada com gelo à 0°C. Formaram-se pequenos cristais, e a solução-mãe foi filtrada (F4) e os cristais (R4) lavados com álcool.

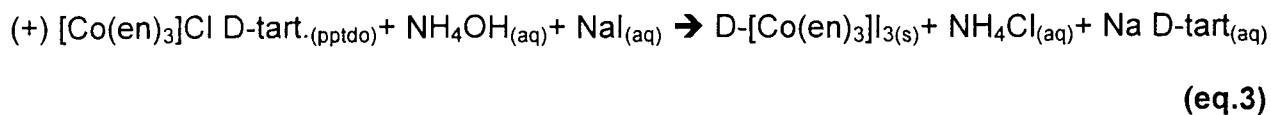
Durante a lavagem com álcool etílico, os cristais ficaram opacos, e o filtrado (F4), sobre o qual o solvente de lavagem foi adicionado, começou a ficar turvo, havendo a formação de precipitado. Então, os cristais (R4) foram reservados e sobre o filtrado (F4) foi adicionada quantidade suficiente de água destilada (4 mL) até que ele voltasse a ficar incolor. Em seguida, este filtrado contendo o isômero-L foi aquecido para que o álcool evaporasse. Os cristais obtidos (R6) foram tratados assim como o R4.

Os cristais (R4) foram secos ao ar e depois dissolvidos em 3,4 mL de água quente. Adicionou-se sobre esta solução 0,1 mL de hidróxido de amônia aquosa e, sob agitação, uma solução de iodeto de sódio (4,0 g de NaI, Aldrich, com 1,8 mL de água destilada), resfriando-se sob gelo. A solução foi filtrada, o filtrado (F5) foi descartado e os cristais (R5) foram lavados com 4,5 mL da solução de iodeto de sódio 30%, etanol, acetona, e secos para pesagem. Assim, R5 se refere ao isômero-D produzido. O rendimento foi de 19,1 %, amostra mkf119.

Note que as siglas com R e F se referem a resíduo sólido e filtrado, respectivamente.

Este procedimento se baseou na rota de Broomhead et al.^[62,63], sendo as seguintes reações que ocorreram durante a síntese dos complexos D- e L- de cobalto(III):





Este procedimento pode ser melhor acompanhado pelo fluxograma da **Figura 20**:

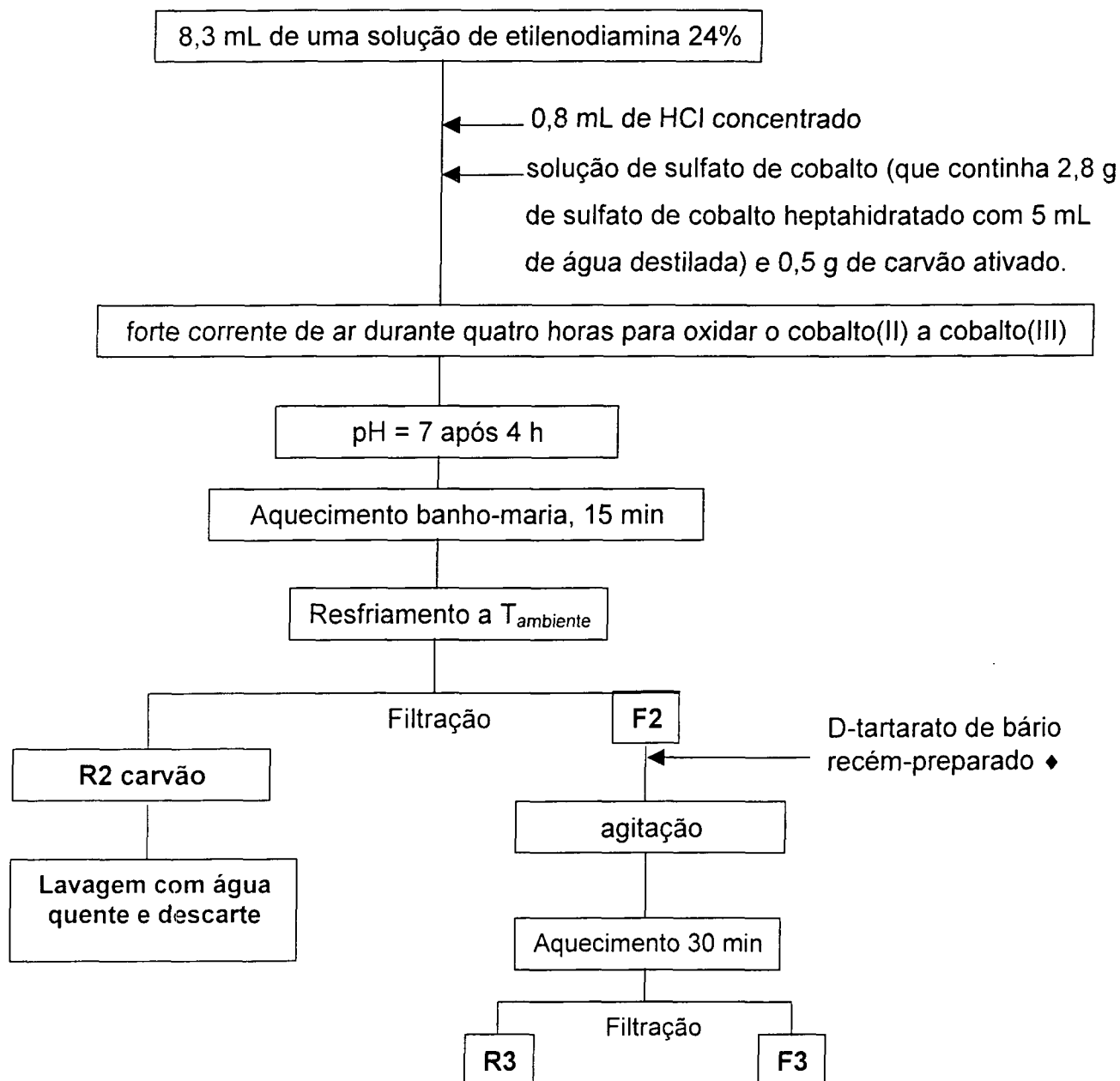


Figura 20 – Fluxograma da síntese do $[\text{Co(en)}_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

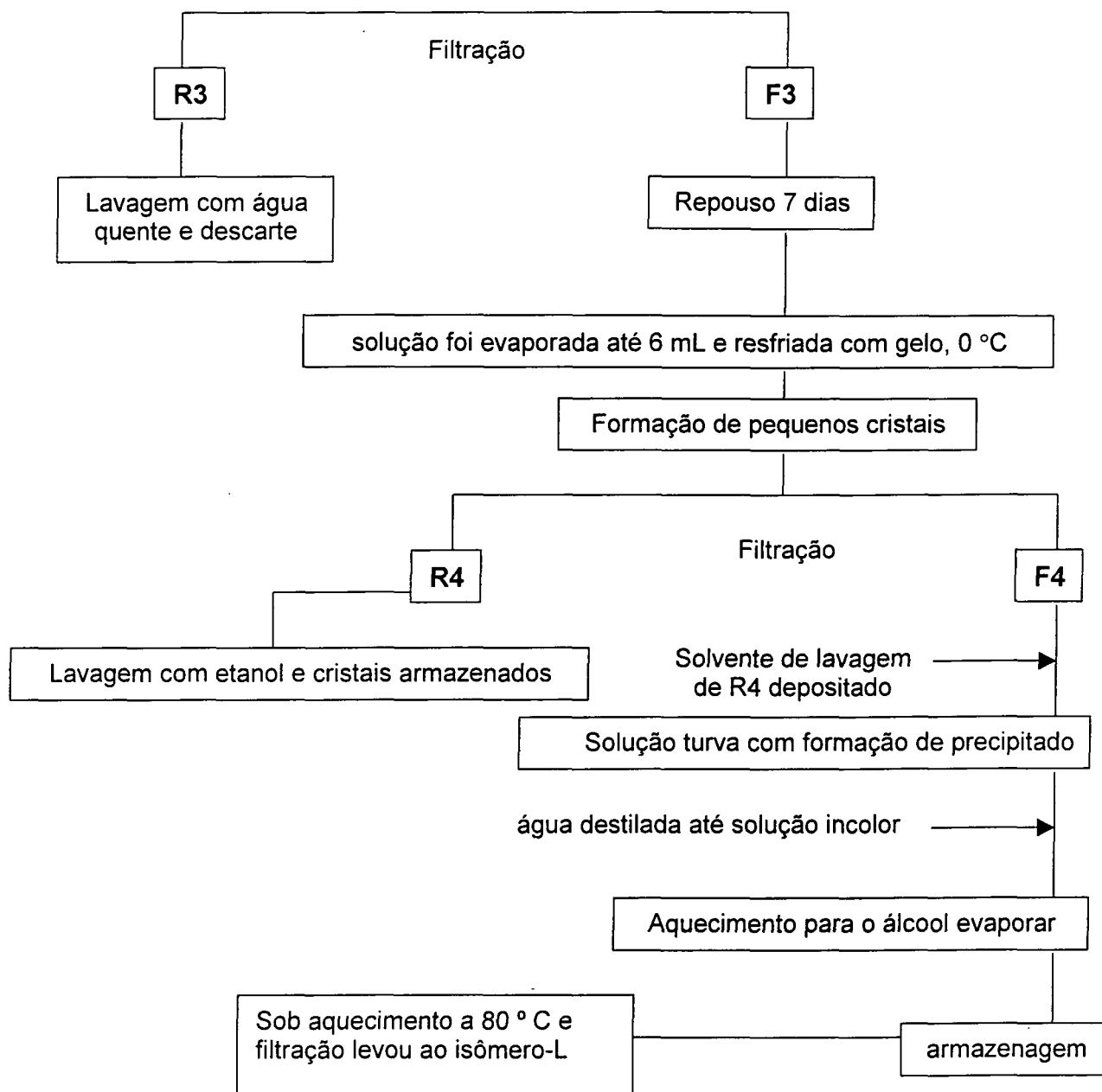


Figura 20 (continuação I) – Fluxograma da síntese do $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

- ♦ Sobre 1,5000 g de ácido D-tartárico com 7,5 mL de água destilada, foi adicionado 2,0000 g carbonato de bário lentamente e com agitação magnética durante 30 minutos. Isto foi filtrado e o precipitado contendo o D-tartarato de bário foi lavado com água gelada e então seco em estufa a 110 °C. O filtrado foi descartado.

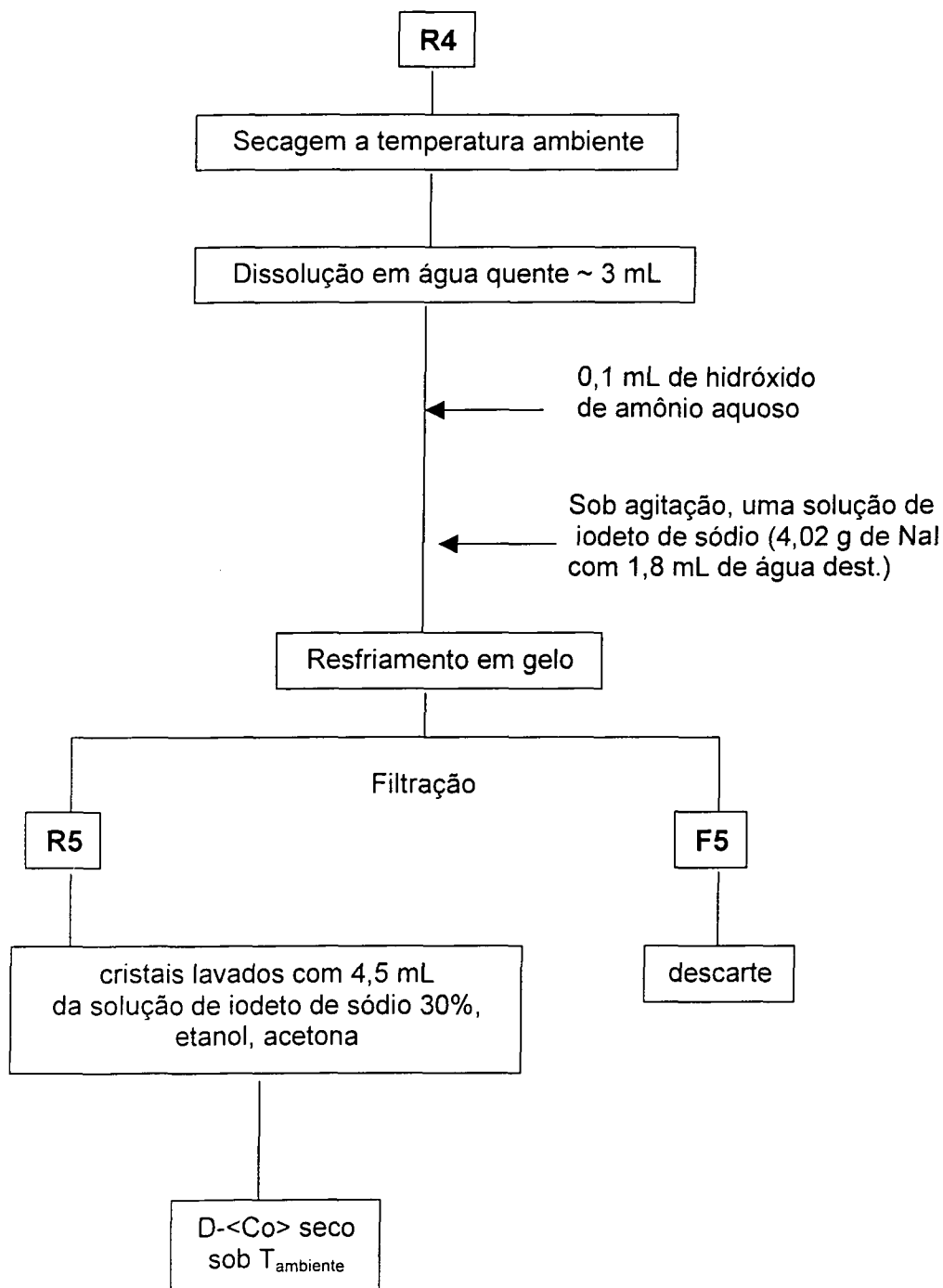


Figura 20 (continuação II) – Fluxograma da síntese do $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

O isômero-D produzido foi o composto escolhido para as reações de intercalação porque apresentou maior rendimento em relação ao isômero-L através da síntese apresentada, e além disso os complexos com ligantes etilenodiamina são bem mais estáveis em solução

aquosa do que os com ligantes derivados da amônia, mais utilizados correntemente devido à facilidade com que são obtidos através de uma única etapa de síntese.

III.6 – Intercalação do cátion D-tris(etilenodiamina)cobalto(III)

Foram realizados ensaios com quantidades diferentes do complexo de cobalto(III) na sua forma isomérica destrógrira, $D-[Co^{III}(en)_3]I_3 \cdot 3H_2O$, amostra mkf119, devido ao seu rendimento na síntese ter sido bem maior este foi o complexo escolhido. Antes dos procedimentos efetuados, calculou-se a quantidade de matéria necessária do complexo de cobalto ($<Co>$) para substituir 0,1 mol de íons sódio entre as lamelas do óxido de manganês do tipo $\delta-MnO_2$ (birnessita). Assim como no item III.4, onde não se usou excesso de espécie convidada, adotou-se a suposição de que há somente 0,1 mol de íons sódio para efeitos de cálculos para a fórmula $Na_{0,1}birn$ ($\{Na\}_{0,1}MnO_2$) resultando na massa molar de 89, 2350 g mol^{-1} , fazendo-se com que $n(<Co>^+) = 0,1 n(Na_{0,1}birn)$, onde n é a quantidade de matéria. Para cada 0,5420g de $Na_{0,1}birn$ (6,0739 mmol) utilizados, deveria-se gastar teoricamente 0,3765 g do $<Co>$ (0,6074 mmol), cuja massa molar é de 619,9306 g mol^{-1} .

III.6.1 – Convidado versus matriz 0,23:1 (0,2:6 mmol)

0,1255 g do iodeto de D-tris(etileno)diaminacobalto(III) trihidratado foi adicionado sobre 0,5420 g de $Na_{0,1}birn$, respeitando-se a relação de $(1/3) \cdot [0,1n(Na_{0,1}birn)] = n(<Co>^+ \text{ convidado})$, 1/3 da estequiometria admitida no item III.6. Adicionou-se 20 mL de água destilada, agitou-se levemente para homogeneizar, sendo o complexo bem solúvel. Deixou-se em repouso durante cinco minutos (primeira tentativa), amostra mkf105. Lavou-se todo o conjunto três vezes com água destilada, secou-se o sólido por cinco dias a temperatura ambiente, mkf106, mas o intercalado definitivo surgiu após 13 dias sob repouso em contato com a solução-mãe (mkf127 sem lavagem e mkf130 com lavagem).

III.6.2 - Convidado versus matriz 0,08:1 (0,07:6 mmol)

0,0431 g do iodeto de D-tris(etileno)diaminacobalto(III) trihidratado foi adicionado sobre 0,5248 g de Nabir₆, respeitando-se a relação de $(1/9) \cdot [0,1n(\text{Na}_{0,1}\text{birn})] = n(<\text{Co}>^+ \text{ convidado})$, 1/9 da estequiometria admitida no item III.6. Adicionou-se 20 mL de água destilada, agitou-se levemente para homogeneizar, sendo o complexo bem solúvel. Deixou-se em repouso durante cinco minutos, amostra mkf109. Lavou-se todo o conjunto três vezes com água destilada, secou-se o sólido durante cinco dias a temperatura ambiente e foi obtida a amostra mkf110. O intercalado definitivo foi obtido com 13 dias de repouso, mkf129.

III.7 - Determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio

Determinou-se a capacidade de troca iônica da birnessita de sódio ($\text{CTI}_{\text{Nabir}_n}$) após se ter em mãos os resultados das análises por XPS e TGA/DSC. Detalhes do equipamento e cálculos (Apêndice M) que utilizaram a massa molar são apresentados mais adiante.

III.8 – Determinação do número de oxidação médio do manganês na matriz

O número de oxidação médio do manganês presente no óxido de fase do tipo birnessita de sódio foi determinado admitindo-se a estequiometria fornecida pela análise por XPS, discutida mais adiante.

III.9 – Equipamentos

III.9.1 – Difratometria de raios-X (XRD)

As medidas de difração de raios-X foram efetuadas num equipamento Rigaku Denki usando-se radiação de $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1,7902 \text{ \AA}$), o que permite ver picos em ângulos já a partir de 2 graus (ângulo de Bragg), modo de varredura $\theta/2\theta$, velocidade de varredura $1^\circ/\text{min}$, 40

kV e 20 mA, com filtro de níquel (no Laboratório de Instrumentação de raios-X, LORXI, no departamento de Física – UFPR). As amostras foram analisadas na forma de filmes prensados sob uma placa de vidro neutro, quando pó seco, e também na forma de filmes formados pela evaporação do solvente, quando depositadas ainda úmidas. Silício em pó foi utilizado como padrão interno para correção dos difratogramas obtidos.

III.9.2 – Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As medidas de espectroscopia de infravermelho médio (FTIR, *Fourier Transform Infrared*) foram realizadas no espectrômetro da marca Bio-Rad Merlin 3.0, com resolução de 2 cm^{-1} e acúmulo de 50 espectros, com divisor de feixe de KBr estendido que cobre a faixa de 7500 a 400 cm^{-1} , com detector de sulfato de triglicina deuterado. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, utilizando-se pastilhas de KBr obtidas através de prensagem à oito toneladas.

III.9.3 – Análise térmica (TG/DSC)

Para as análises TG/DSC foi utilizado um equipamento Netzsch (modelo STA 409 série EP), com uma taxa de aquecimento de 8 °C min^{-1} , em atmosfera estática de ar, e utilizando-se dois cadinhos de alumina de $0,065\text{ cm}^3$, sendo um cadinho como referência (branco) e o outro para a amostra. A quantidade de amostra para a análise térmica foi de 12 a 24 mg.

III.9.4 – Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Um espectrômetro de raios-X VG ESCA 3000, operado por raios-X $\text{MgK}\alpha$ (1254 eV), na faixa de 0 a 1100 eV de potencial, com resolução de $0,8\text{ eV}$, no LSI (Laboratório de Superfícies e Interfaces, nas Usinas Piloto da UFPR) foi utilizado na caracterização de

superfície das amostras contendo a matriz birnessita de sódio e os compostos com o cátion hexilamínio e o cátion complexo tris(etilenodiamina)cobalto(III).

As amostras foram analisadas na forma de pastilhas prensadas, sob uma pressão de sete toneladas durante 10 minutos, e depois aderidas sobre um suporte de alumínio, com fita resistente a alto vácuo.

III.9.5 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão, por difração de elétrons, foram realizadas com o uso do microscópio eletrônico JEOL 1200 EX-II, operado a 60 keV, no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. As amostras foram preparadas na forma de filmes obtidos pela evaporação do solvente (água destilada, sob temperatura ambiente) sobre uma rede de cobre.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

A difração de raios-X de pó foi a primeira técnica utilizada para se confirmar uma eventual intercalação através da expansão do espaçamento interplanar basal (d_{hkl}) da matriz hospedeira. Em seguida, espectros de infravermelho médio foram obtidos para verificar a presença dos cátions convidados. Após se confirmar a intercalação, as amostras foram submetidas às demais análises.

IV.1 – Birnessita de sódio

IV.1.1 – Caracterização por difração de raios-X

O procedimento comentado por Kuma et al. ^[51] foi o de maior sucesso, todavia foi necessário alterar a ordem em que os reagentes deviam ser misturados, como na **Tabela 1**. Verificou-se que a reação só ocorre quando em vez de se adicionar o sulfato de manganês

ao hidróxido de sódio, deve-se adicionar o hidróxido de sódio ao sulfato de manganês. Isto é, os íons sódio foram consumidos pela matriz de $\delta\text{-MnO}_2$ (do tipo birnessita) formada enquanto que ao mesmo tempo era necessário introduzir rapidamente o gás oxigênio na solução para que este oxidasse rapidamente os íons manganês dando origem à fase $\delta\text{-MnO}_2$ lamelar. Isto pode estar relacionado com a variação da energia livre de formação de Gibbs padrão (Tabela 2), onde é fácil se produzir fases como as do tipo da hausmanita, por exemplo, onde o $\Delta_f G^\circ$ é mais negativo do que o da birnessita.

Fatores como temperatura controlada influenciam na formação da birnessita, temperatura esta que é diretamente dependente de da variação de energia de formação, isto é, diretamente proporcional, assim como o fator determinante que é a velocidade de fluxo de oxigênio borbulhado na solução inicial de sulfato de manganês, agindo diretamente na oxidação parcial do Mn(III) para Mn(IV), alterando o $\Delta_f G^\circ$ da birnessita (Tabela 2) que também depende da variação da entalpia de formação das diferentes quantidades das espécies diferentes presentes no meio reacional que dão origem à fase final.

A ordem diferente dos reagentes adicionados também age diretamente no $\Delta_f G^\circ$ da birnessita, em virtude das diferentes valências do manganês que acabam permanecendo estáveis no meio reacional.

Não se pode esquecer do fator pH 14 obtido no final da reação, que foi confiável para o armazenamento eficaz da fase final obtida, impedindo que mais Mn(III) fosse oxidado mesmo pelo oxigênio do ar: o precipitado final continuou sempre sendo armazenado na sua solução-mãe, mantido então úmido, não só para não perder águas de hidratação.

O efeito do $\Delta_f G^\circ$ influenciado pela ordem dos reagentes adicionados para se obter a birnessita não foi comentado por nenhuma outra literatura que não fosse a de Hem *et al*^[84]. Por isso, houve grande demora em se obter a fase desejada, tentou-se seis experimentos,

não apresentados aqui, e os autores antes consultados, os mais recentes desde 1990, traziam uma ordem de reagentes equivocada.

O fato de se adicionar os reagentes na ordem correta e de se introduzir rapidamente o gás oxigênio na solução para que este oxidasse rapidamente os íons manganês, de $\text{Mn}^{(II)}$ para $\text{Mn}^{(III)}$ e $\text{Mn}^{(IV)}$, deu origem com sucesso à fase $\delta\text{-MnO}_2$ lamelar, isto é, $[\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y][\text{Mn}^{(IV)}_{1-x}\text{Mn}^{(III)}\text{O}_2]^{[58]}$, de acordo com a **Figura 21**. Os colchetes se referem à composição da lamela carregada negativamente, e entre o símbolo de chaves, estão os cátions hidratados convidados.

Tabela 3 – Análise por difração de raios – X da amostra mkf065, cujo difratograma (**Figura 21(b)**) é característico do óxido de manganês com fase tipo birnessita de sódio obtido.

Pico	$2\theta_{\text{Bragg}}/\text{ma}/(^{\circ})$	$d/(\text{\AA})$	I	$(1/2)I/(\text{contagens, 6 s})^A$
2	14,25	7,22	1176	588
4	28,99	3,58	534	267
5	41,62	2,52	52	26
6	43,18	2,43	64	32

A: intensidade considerada para cálculo da largura a meia altura encontrando $2\theta_{\text{Bragg}}$.

Quando úmido, o sólido apresentou pico intenso característico com espaçamento interplanar basal de 10 \AA (**Figura 21(a)**), referente à fase do tipo buserita do MnO_2 , simultaneamente com picos da fase birnessita, e quando seco (**Figura 21(b)** e **Fig.23(a),(b)**) apresentou o pico de reflexão mais intensa pertencente à fase do tipo birnessita com d_{hkl} igual a $7,22\text{ \AA}$ (ou melhor, $2.(3,58)$ como $7,16\text{ \AA}$, quando se corrige para uma ordem de difração igual a 2). Note que o pico característico da fase do tipo buserita (Nabus), por ser instável, diminuiu de intensidade, na **Figura 21(b)** que ainda mostra a inversão nas

intensidades, considerando-se a fase predominante àquela cujo pico tem reflexão mais intensa.

A contração de 2,84 Å equivale à eliminação de uma camada de água de hidratação (10 Å – 7,16 Å). Os picos referentes às reflexões dos planos característicos da Nabir6 seca foram registrados na Tabela 3, que invoca a Figura 21(b).

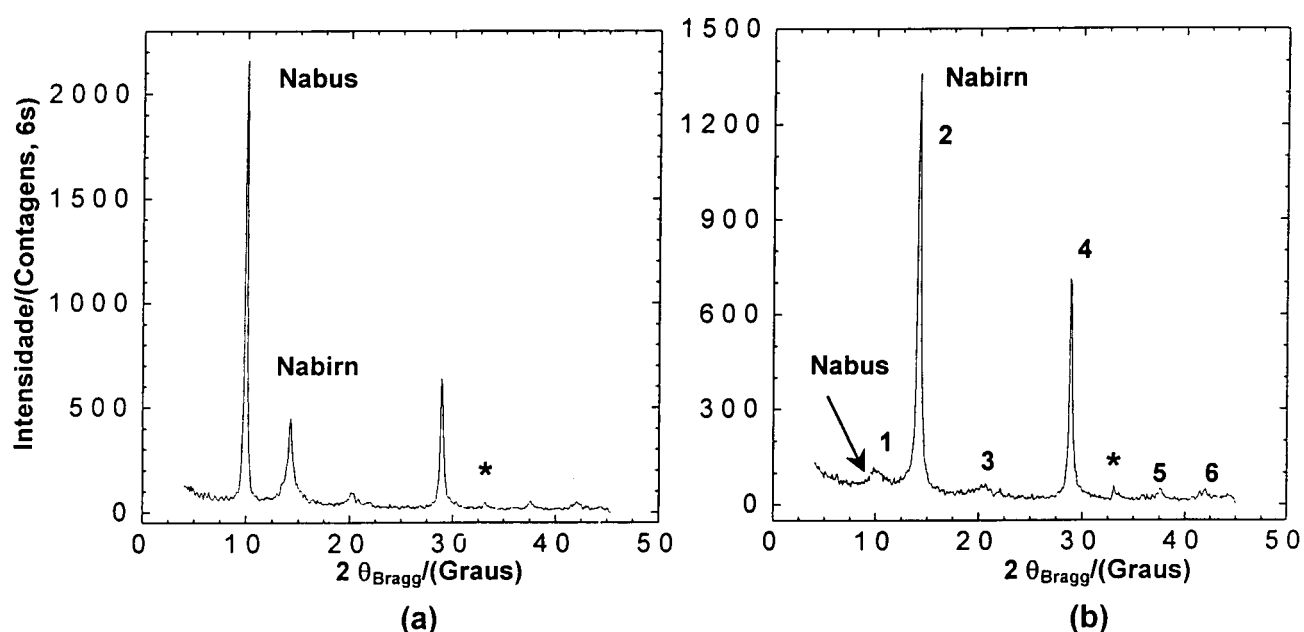


Figura 21 – A matriz hospedeira: Óxido de manganês, quando úmida (a), logo após lavagem até pH 8 – 9, a fase predominante é tipo-buserita, mas quando submetida a secagem por 60 min sob temperatura ambiente (b), predomina a fase tipo-birnessita.

Os asteriscos que marcam os picos, dos difratogramas obtidos pelo equipamento Rigaku com radiação de cobalto, são reflexões dos planos do silício policristalino, tanto no ângulo de Bragg 33,18° (3,14 Å) quanto em 55,55° (1,92 Å). Estes foram usados para corrigir todos os difratogramas tendo como função ser um padrão interno bem conhecido e não interferente nos picos das amostras deste trabalho. A intensidade do pico do silício só variou devido à quantidade de silício utilizada.

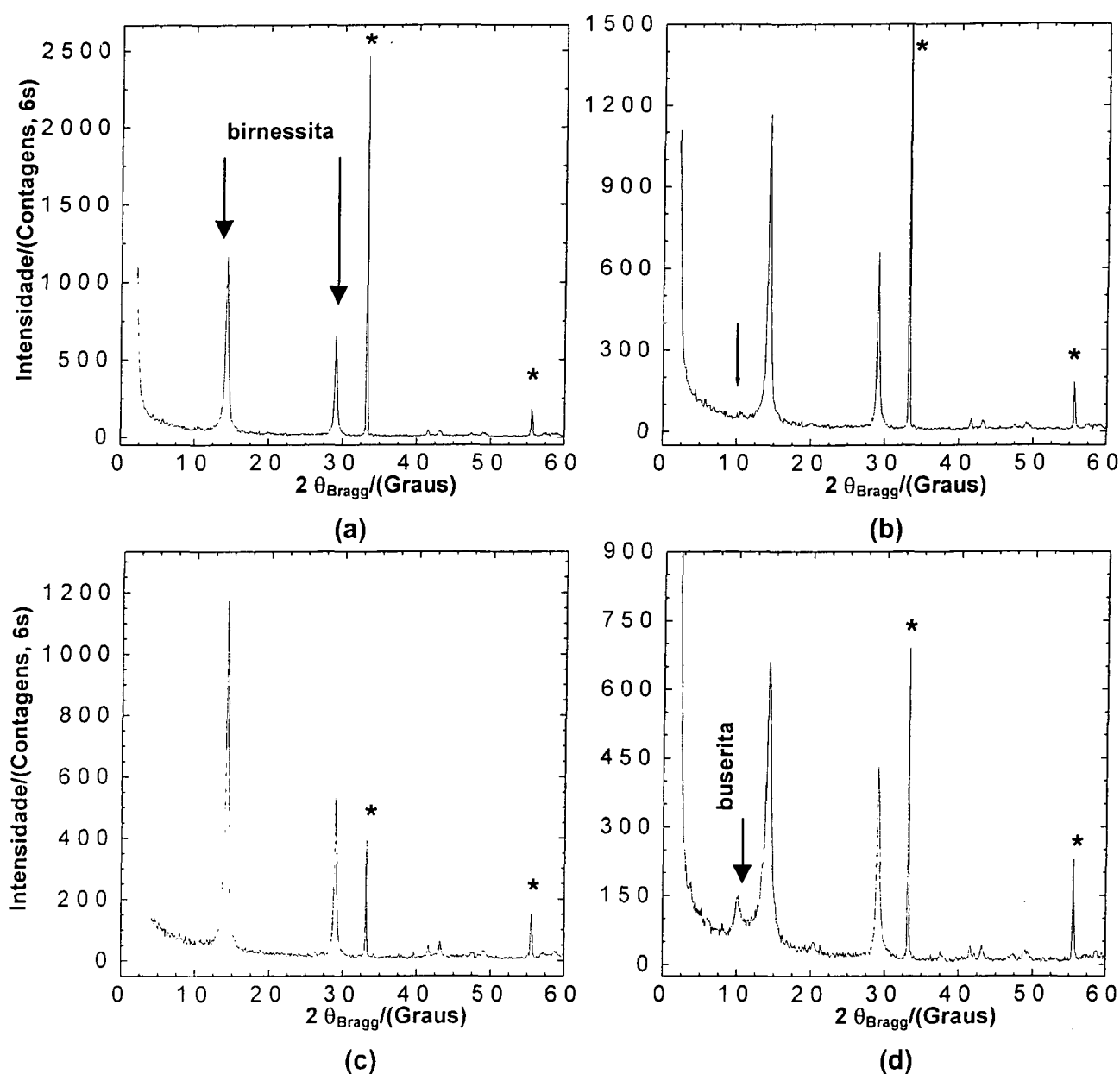


Figura 22 - Envelhecimento da matriz birnessita de sódio obtida (Nabirn6). Observa-se: (a) após um mês, (b) após um mês (difratograma (a) ampliado), (c) após sete meses, (d) após um ano. Todo o tempo que se passou engloba o período de envelhecimento da matriz mantida sob repouso em contato com a solução-mãe com pH 14, e para análise de difração de raios-X, estas amostras foram lavadas até pH 8 – 9 recentemente antes das reações de intercalação. (*) se refere ao padrão interno de Si.

A **Figura 22(a-d)** apresenta difratogramas de raios-X da matriz Nabirn6 armazenada por diferentes períodos de tempo de envelhecimento, sob pH 14. Como observado, seus picos de reflexões características se mantiveram inalterados, significando que não era necessário uma matriz recém-preparada para as reações de intercalação. Contudo, o pico em 10° pouco intenso (**Figura 22(d)**, observado menos visível na **Figura 22(a-c)**) mostra que a fase tipo buserita não desaparece inteiramente, restando vestígios, quando a amostra é seca por temperatura ambiente, podendo haver influência de sua energia livre de Gibbs de formação que é mais baixa do que a da birnessita, e por isso ainda se apresenta um pouco estável sob esta condição de secagem. Assim, sua quantidade presente é mínima quando se compara com o pico de intensidade máxima: 7 % (80 contagens) de intensidade relativa ao pico da fase tipo birnessita 100% (1150 contagens), ao contrário do indicado pela **Figura 21(a)**, onde, quando a amostra está úmida, a fase tipo birnessita (21% em intensidade relativa), que ainda está se formando com a perda de uma camada de água de hidratação, fica sujeita à fase instável tipo buserita então predominante.

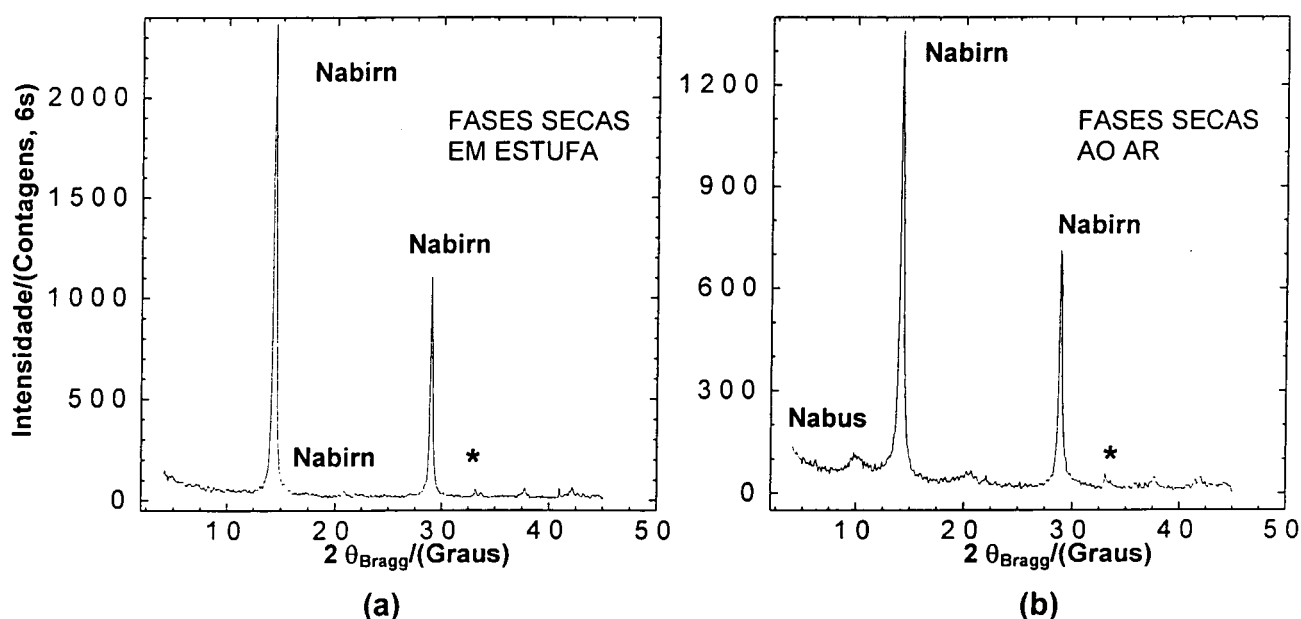


Figura 23 – Matriz de óxido de manganês, amostra mkf047, submetida a secagem:

(a) seca em estufa sob 50°C ; (b) seca ao ar sob temperatura ambiente.

Na **Figura 23(a)**, o tratamento térmico favoreceu o desaparecimento da fase tipo buserita mais rapidamente, sugerindo sua instabilidade diante de íons sódio convidados que são incapazes de evitar a contração do espaçamento interplanar basal, devido a sua energia de hidratação muito baixa em relação a cátions divalentes (ver **Anexo 1**).

Na **Figura 23(b)**, a secagem sob temperatura ambiente faz com que a fase de 10 Å (buserita) desapareça lentamente. Por isso ainda se verifica vestígios de seu pico característico que diminuiu de intensidade em relação ao difratograma que mostra a matriz Nabirn6 úmida (**Figura 21(a)**), enquanto não se substitui os íons sódio por outros com maior energia de hidratação e assim possam manter a estrutura da matriz e seu espaçamento interplanar basal estável frente a contrações indesejáveis. Um dos objetivos deste trabalho foi expandir este espaçamento interplanar basal, para fins de se produzir precursores favoráveis a intercalar convidados maiores em termos de tamanho (raio iônico da espécie hidratada) e massa molar, que se mantivessem estáveis.

IV.1.2 – Caracterização por espectroscopia no infravermelho médio

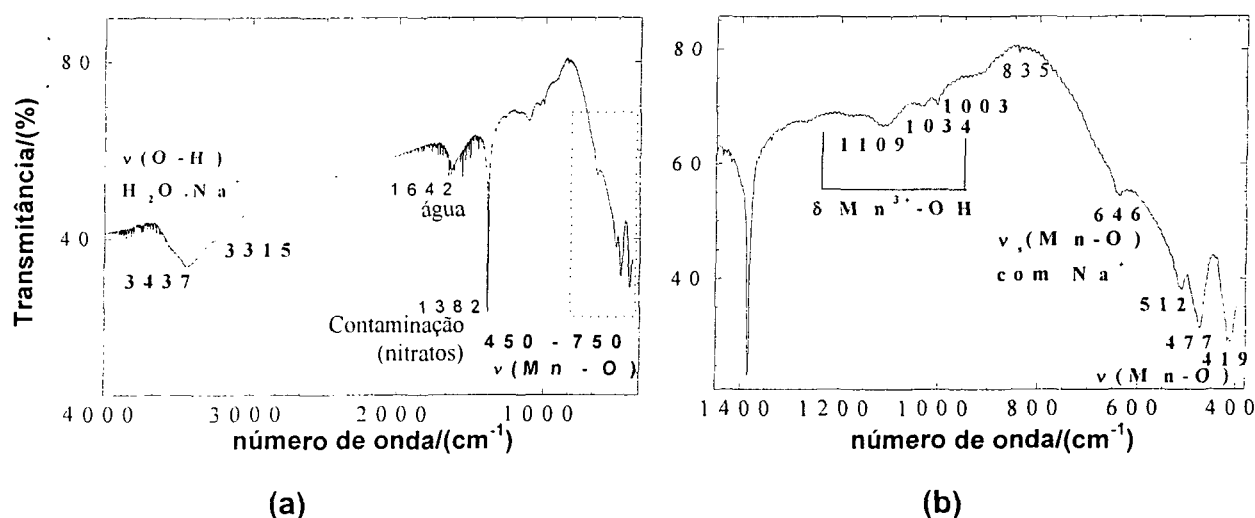


Figura 24 – Espectros na região do infravermelho médio para a birnessita de sódio (Nabirn6): (a) estiramentos (ν) presentes; (b) espectro ampliado.

A **Figuras 24 (a,b)** apresenta espectros na faixa do infravermelho médio obtidos para a Nabirn6 com bandas características localizadas em 450 - 750 cm^{-1} como vibrações de estiramento da ligação dos átomos manganês-oxigênio (Mn – O) nesta estrutura de óxido de manganês de fase do tipo birnessita. Há vibrações de estiramento – OH (também de moléculas de água intercaladas vizinhas por coordenação aos cátions intercalados, em 3437 cm^{-1} e 3315 cm^{-1} , além das vibrações da ligação – OH(δ) da água em 1642 cm^{-1} . As bandas de FTIR em 1109(LM) cm^{-1} , 1034(Lf) cm^{-1} , 1003(af) cm^{-1} e 915(o) cm^{-1} são semelhantes com os seguintes dados da literatura como 1110(LM) cm^{-1} , 1039(Lf) cm^{-1} e 1002(af) cm^{-1} sendo atribuídas à deformação das ligações $\text{Mn}^{3+} - (\text{OH})_{\text{lamela de H}_2\text{O}}$, indicando uma matriz bem cristalizada^[67] e não observada em espectros de matrizes sintetizadas por outros autores. A literatura^[58,67] também explica a faixa do infravermelho distante como característica dos óxidos de manganês deste tipo: 512 cm^{-1} , 477 cm^{-1} e 419 cm^{-1} conferindo com os dados do espectro apresentado para a matriz obtida como 646(o) cm^{-1} , 638(Lf) cm^{-1} , 512(Lf) cm^{-1} , 476(aM) cm^{-1} , 412(aM) cm^{-1} .

Características das bandas:

a = aguda, L = larga, F = forte, M = média, f = fraca, mF = muito forte, mf = muito fraca, o = ombro.

IV.1.3 – Caracterização por análise térmica

As curvas de TG/DSC apresentadas na **Figura 25** foram obtidas com a fase tipo birnessita de sódio sintetizada (Nabirn6). Os valores das temperaturas dos vários processos foram determinados nos máximos e mínimos dos picos nas curvas de DSC.

A Nabirn6 apresentou picos endotérmicos centrados em **51 °C, 94 °C, 144 °C, 459 °C, 693 °C e 862 °C**. Entre a temperatura ambiente e 144 °C, confirma-se a perda de águas (cristalizada e adsorvida, 8,10 %). Um pouco acima de 144 °C, pode ser observado uma leve desidratação da água de cristalização presente no espaço interlamelar, mas isto não

causa danos à estrutura da birnessita. O pico em 459 °C se refere a uma pequena variação de massa (1,13%, valor obtido da variação de massa somente na faixa de temperatura em que o pico está localizado, ou de 4,09 % quando se considera perdas de massa até 459 °C que surgiram depois da perda de águas), justificada

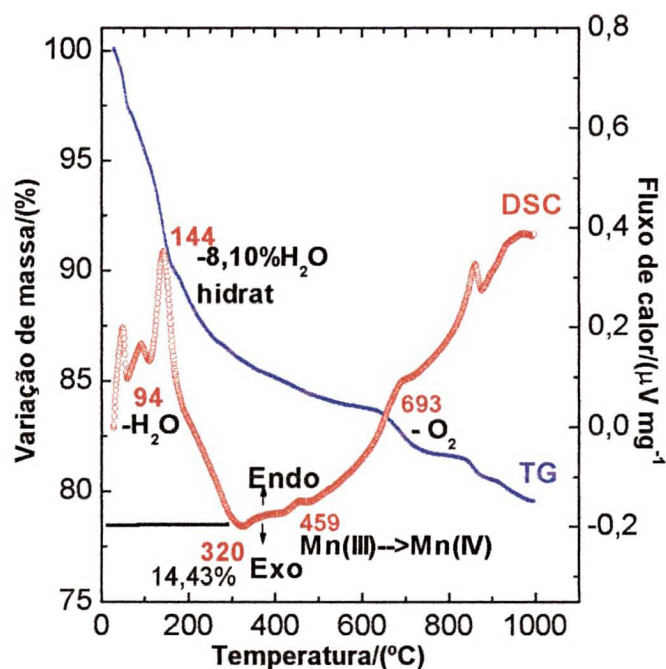


Figura 25 – Medidas de TG/DSC da birnessita de sódio sintetizada.

pela oxidação da ligação Mn – O (de Mn(III) para Mn(IV))^[49,65]. Em 693 °C há o fenômeno em que se observa o abandono de oxigênio da estrutura (1,77%), e a partir desta temperatura, há transformação da estrutura lamelar na estrutura da holandita (**Figuras 3(f,g)**

e 6), com um túnel unidimensional (2x2), seja tanto com íons K^+ quanto com íons Na^+ no sítio do túnel. Lembrando-se que 94 °C também se refere à desidratação de vestígios da fase do tipo buserita (explicação dada no item IV.1.1 para a Figura 16(b)); e a birnessita pode ter sua fase estável até quase 500 °C^[49,68] (Figura 25).

Na curva de TG, **Figura 25**, observa-se até 144 °C uma perda de massa de 8,10% que fornece o número de águas de hidratação (cristalizada e também adsorvida) como 1,169 H_2O , presente na estrutura da matriz sintetizada. A massa inicial da amostra foi de 23,5 mg e seu resíduo foi analisado por difração de raios-X (Apêndice C).

IV.1.4 – Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

A birnessita de sódio obtida apresentou, no espectro de XPS, **Figura 26(a-f)**, os picos característicos aos seus constituintes sendo: Na(1s), Mn(2p_{3/2}) e O(1s), na região de 1071,4 eV, 641 eV e 528,9 eV, como energia de ligação eletrônica, respectivamente. As concentrações dos elementos Na(1s) e Mn(2p_{3/2}), (17,884 %, 82,116 %; 20,161 %, 79,839 %, conforme a integração da área abaixo dos picos, com análises do *survey* ξ (**Figura 26(b)**) e picos separados melhor resolvidos (**Figura 26(e-f)**), respectivamente, ambos com desbaste de 10 min com íons argônio) forneceram as seguintes estequiometrias ao composto: $Na_{0,218}Mn^{IV}_{0,782}Mn^{III}_{0,218}O_2$ e $Na_{0,253}Mn^{IV}_{0,747}Mn^{III}_{0,253}O_2$. Esta última estequiometria também foi fornecida, isto é, repetida, pela análise com os picos melhor resolvidos com um desbaste da amostra por 30 min com íons argônio.

A estequiometria para a amostra não desbastada (**Figura 26(a,c,d)**) foi obtida como $Na_{0,450}[Mn^{(IV)}_{0,550}Mn^{(III)}_{0,450}O_2]$, onde a quantidade de íons sódio é reduzida conforme o tempo de desbaste na superfície da matriz Nabirn6, observada nas duas primeiras estequiometrias citadas.

Para ambas as estequiometrias, admite-se o número de oxigênios igual a 2 de acordo com a fórmula geral para óxidos de manganês lamelares de fase do tipo birnessita como $\{Na_x(H_2O)_y\}_x[Mn^{IV}_{1-x}Mn^{III}_xO_2]$. Assim, o pico relatado em 528,9 eV pode ser atribuído de acordo com dados da literatura^[79,81] ao oxigênio no retículo cristalino, fornecendo a razão Mn/O, utilizada pela literatura^[79,81], como (25,3%)/(47,8%) igual a 0,5, com seu inverso sendo exatamente 2 (das concentrações em porcentagem obtidas pelo espectro de XPS da amostra Nabirn6 desbastada por 10 min , **Figura 26(b)**). Desta forma, a razão Mn/O obtida também está de acordo com dados do *bulk* (interior do sólido, não se refere à superfície do sólido) da literatura^[79,81] para fases δ -MnO₂ (amostra Nabirn6).

Os picos das duas espécies de manganês (IV) e (III) estão presentes no XPS obtido, mas devido à baixa resolução do equipamento (0,8 eV) podem estar acoplados e/ou sobrepostos, tornando-se difíceis de serem resolvidos (**Apêndice D e Anexo 2**).

ξ → Justificativa do uso da palavra survey: o termo em inglês usual entre pesquisadores que utilizam a técnica de XPS será sempre tratado nesta dissertação como *survey*, que em português significa instantâneo, isto é, os elementos presentes na amostra são todos detectados ao mesmo tempo através de uma varredura rápida numa larga faixa de energia, em vez de se analisar os picos de cada elemento em separado, ou detectado isoladamente, com maior número de pontos (como também apresentado em algumas figuras desta dissertação).

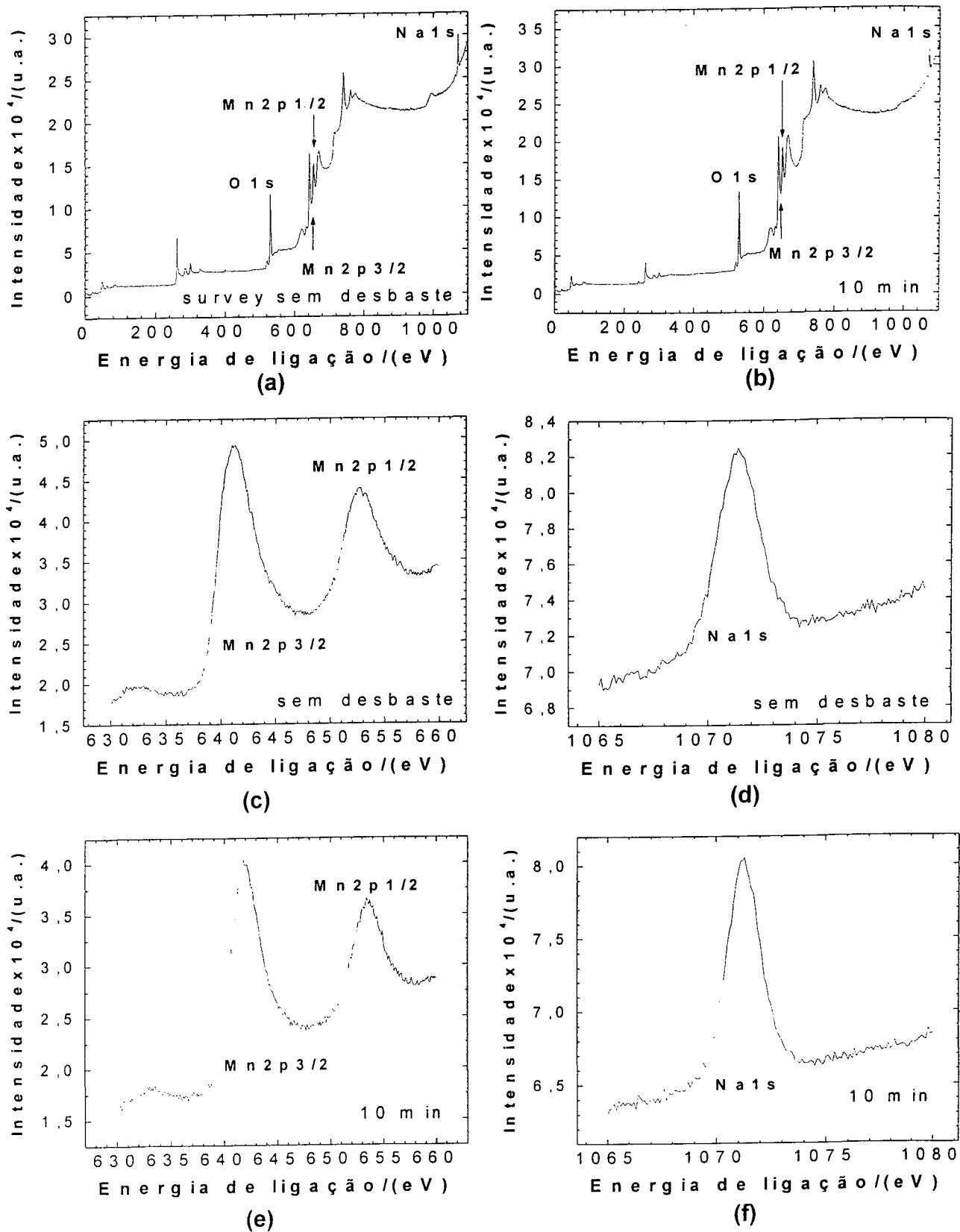


Figura 26 – Espectros de XPS da Nabir6: (a) *survey* sem desbaste, (b) *survey* com desbaste 10 min; picos resolvidos (c) e (d) sem desbaste, (e) e (f) desbaste 10 min.

IV.1.5 - Determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio

Determinou-se a capacidade de troca iônica da birnessita de sódio (CTI_{Nabir6}) após se ter em mãos os resultados da análise por XPS e TGA/DSC.

Os cálculos (**Apêndice M**) resultaram numa CTI_{Nabir6} de $1,929 \text{ mmol g}^{-1}$ com água de hidratação e de $2,371 \text{ mmol g}^{-1}$ sem água de hidratação (isto é, $0,908 \text{ meqg}$ de íons Na^+ que saíram do espaço interlamelar da matriz) para a estequiometria $\text{Na}_{0,218}\text{MnO}_2 \cdot 1,169 \text{ H}_2\text{O}$, e de $2,223 \text{ mmol g}^{-1}$ com água de hidratação e de $2,728 \text{ mmol g}^{-1}$ sem água de hidratação (isto é, $1,054 \text{ meqg}$ de íons Na^+ que saíram do espaço interlamelar da matriz) para $\text{Na}_{0,253}\text{MnO}_2 \cdot 1,169 \text{ H}_2\text{O}$. Portanto, a $CTI(Nabir6)$ média sem H_2O é de $2,550 \text{ mmol/g}$ devido aos Na^+ que saíram do espaço interlamelar da matriz. Este valor está de acordo com a literatura^[75], onde $CTI\{\text{Na}\}\text{MnO}_2 \cdot 9,6 \text{ H}_2\text{O}$ foi de $2,70 \text{ mmol g}^{-1}$.

IV.1.6 – Determinação do número de oxidação médio do manganês na matriz

Por XPS pela fórmula $\text{Na}_{0,253}\text{Mn}^{(IV)}_{0,747}\text{Mn}^{(III)}_{0,253}\text{O}_2$, admite-se que o nox médio é de $3,747$, de acordo com a literatura^[65] para a composição $\text{Na}_{0,32}\text{MnO}_2 \cdot 0,67\text{H}_2\text{O}$. Normalizando-se a estequiometria da amostra obtida como $\text{Na}_{0,3}\text{MnO}_2$, admite-se nox médio igual a $3,7$.

IV.1.7 – Microscopia eletrônica de Transmissão e difração de elétrons em área selecionada da matriz Nabir6

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da matriz utilizada estão apresentadas na **Figura 27**, onde é possível visualizar um aglomerado de cristais lamelares que compõem a matriz lamelar Nabir6 sintetizada (**Figura 27(a)**). Os cristais têm morfologia pseudo-hexagonal (**Figura 27(b)**) conforme a literatura^[51] e que pode ser justificada com base na célula unitária monoclinica (**Figuras 28-30**). O padrão de difração de

elétrons em campos escuro e claro (**Figura 27(c,d)**) revela os parâmetros a' e b' (**Figura 28**) da rede cristalina. Assim, estes padrões de difração de elétrons contém as reflexões monoclinicas.

Manganatos com cátions mostram reflexões do superretículo no plano a-b (Ex.: Li, K, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba e Ni-manganatos) e/ou estrias na direção-a (Na, K e Cs-manganatos). Os dados de difração de elétrons e de morfologia indicam que a simetria hexagonal observada é uma pseudo-simetria, a célula unitária verdadeira parece ser atualmente ortorrômbica ou monoclinica (**Figuras 28 e 29**).

Todos os manganatos com cátions mostram fortes reflexões (200), (020), (110) e (310). Estas reflexões do retículo presumivelmente surgem como resultado do octaedro $[\text{MnO}_6]$ ordenado unido pelas arestas estendendo-se no plano a-b. Manganatos com sódio têm estrutura cristalina da sub-célula com parâmetros de célula unitária monoclinica, com $\beta = 102,96^\circ$, $a' = 5,164 \text{ \AA}$, $b' = 2,848 \text{ \AA}$, $c = 7,314 \text{ \AA}$ ^[51,52,65] (**Figura 28-30**).

A estrutura da birnessita de sódio pode ser descrita como uma fase lamelar de simetria monoclinica (grupo espacial $C2/m$, isto é, eixo C2 perpendicular a um plano de simetria m), onde a distância interlamelar é igual a $c \cdot (\sin \beta) = 7,11 \text{ \AA}$ (**Figura 28**), encontrando-se íons sódio e moléculas de água localizados em sítios prismáticos trigonais entre as lamelas com os octaedros $[\text{MnO}_6]$ (**Figura 30**) ^[65]. Para a Nabirn6, a distância interlamelar é de $7,3 \text{ \AA}$, isto é, $d_{\text{interlamelar}} = c = d_{\text{interplanar basal}} / (\sin \beta) = (7,16 \text{ \AA}) / [\sin (102,96^\circ)]$, e está de acordo com a literatura, utilizando-se β conhecido ^[51,52,65].

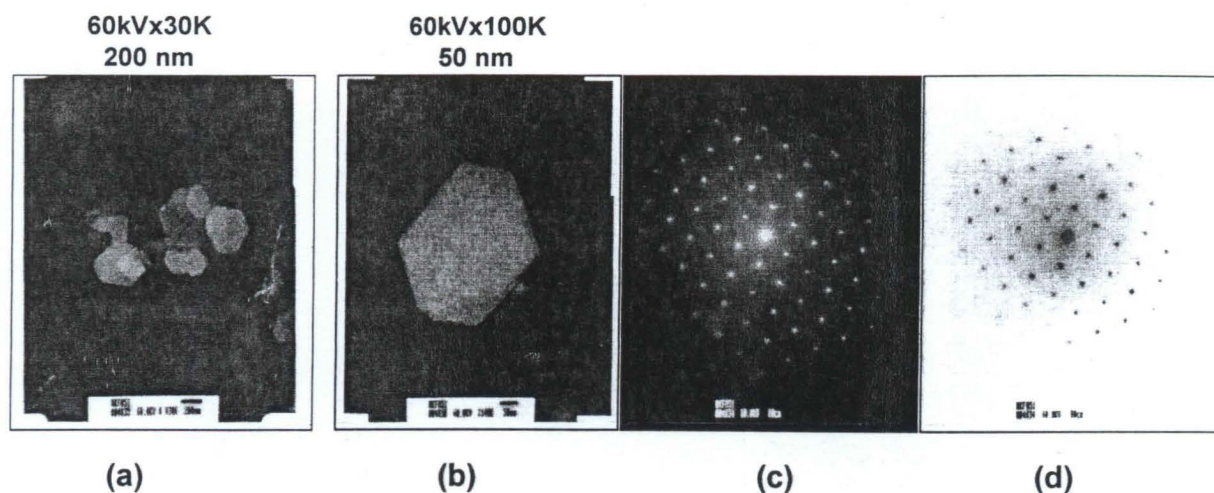


Figura 27 – Fotos de TEM Birnessita de sódio sintetizada, Nabir6. Equipamento JEOL 1200 EX-II, operado a 60 keV, mostra: (a) aglomerado de cristais lamelares; um cristal lamelar pseudo-hexagonal (b) e sua difração de elétrons (c) em campo escuro e (d) em campo claro.

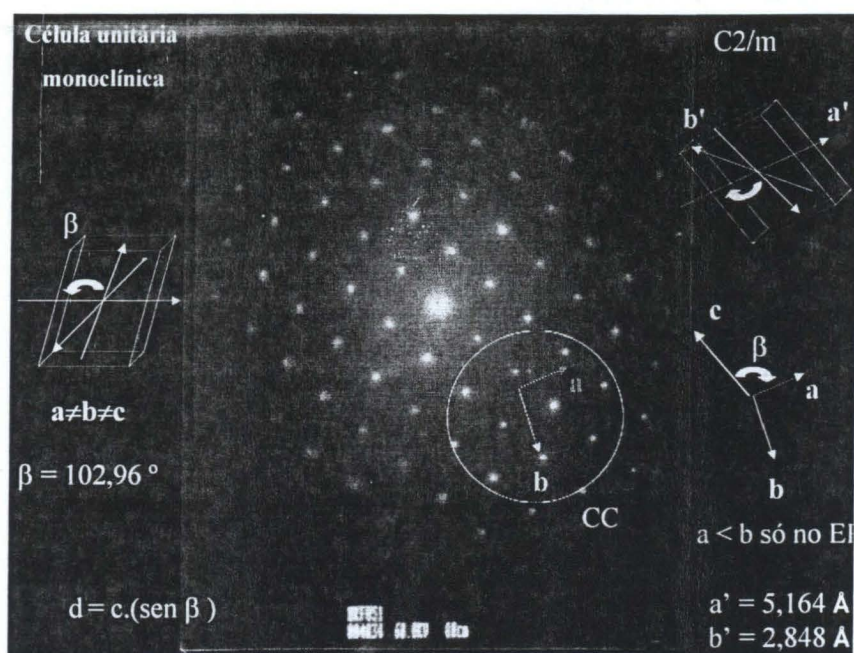


Figura 28 – Difração de elétrons em campo escuro da Nabir6 e fixação dos eixos a e b no espaço recíproco (ER) da célula unitária monoclinica de corpo centrado (CC, circulada) com ângulo β (entre a direção a e o eixo c). a' e b' pertencem ao espaço real. O grupo de ponto é o C2/m.

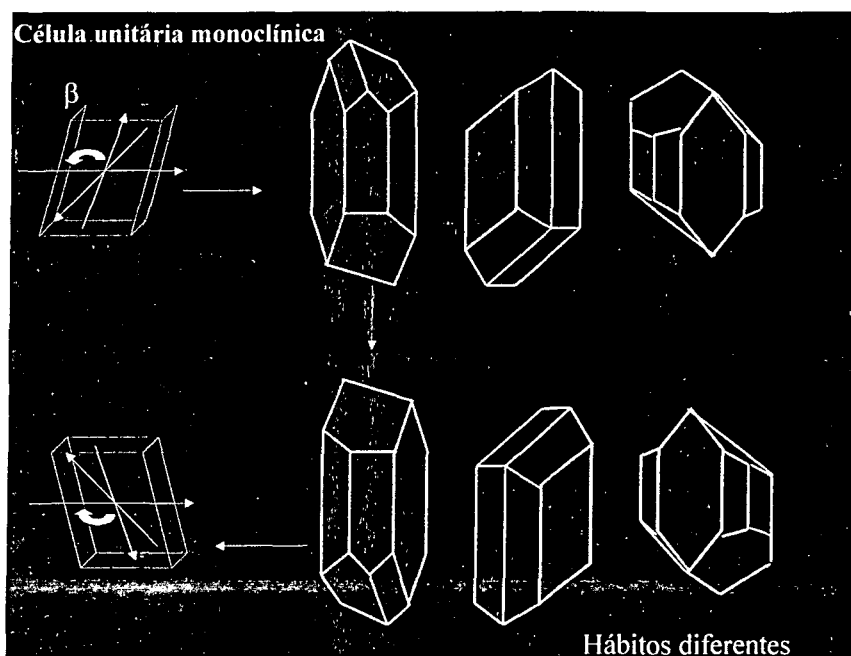


Figura 29 – Hábitos possíveis para uma célula unitária monoclinica, onde a rotação leva a hábitos, na parte inferior da figura, associados à figura de difração anterior da Nabir6. Uma destas faces de cor cinza é aquela observada por difração de elétrons. Interpreta-se isto como um cristal lamelar pseudo-hexagonal.

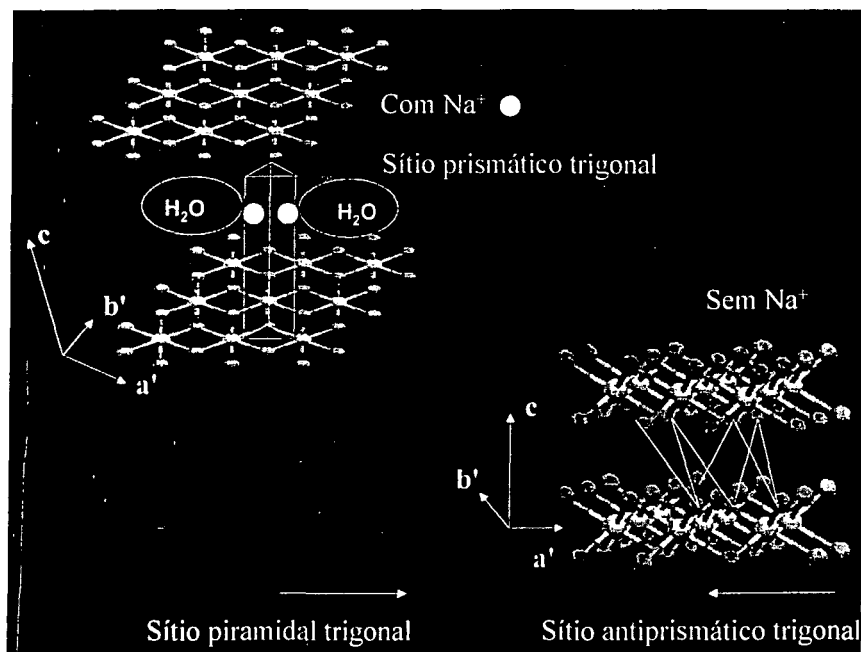


Figura 30 – Lamelas de octaedros de MnO_6 na estrutura molecular da Nabir₆, onde o topo da figura justifica a formação do cristal pseudo-hexagonal: a lamela superior está levemente deslocada em relação à lamela inferior, devido aos íons sódio que ocupam o sítio prismático trigonal entre os octaedros, no espaço interlamelar. Sem íons Na^+ não há deslocamento de uma lamela em relação à outra que juntas formam também a célula unitária do cristal que agora passaria, teoricamente^[58], a ter sítios trigonais ou piramidais ou antiprismáticos, dependendo da direção, mas ambos desocupados.

IV.2 – Birnessita de sódio com o cátion hexilamínio

IV.2.1 – Formação do sais hexilamínio

Com hexilamina $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ pura dissolvida e ácido sulfúrico concentrado como titulante, ultrapassou-se o ponto de equivalência (p.eq.) quando 2,7 mL de H_2SO_4 foram gastos, conforme a curva de titulação obtida e derivadas primeira e segunda (**Figura 31**), pôde-se ter certeza de que o sal com o cátion hexilamínio, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ foi formado.

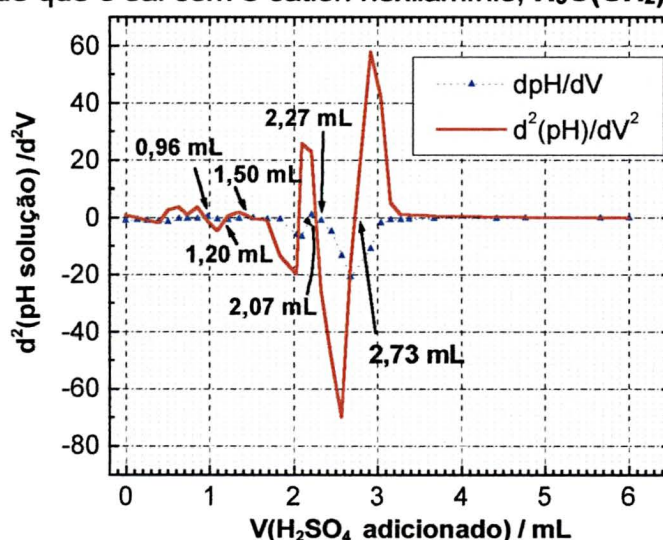


Figura 31 – Formação do sal hidrogenossulfato de hexilamínio e sulfato de hexilamínio, onde o pH foi monitorado, o ponto de equivalência confirmado foi ultrapassado. A curva mostra derivadas primeira e segunda da curva de titulação do ácido sulfúrico adicionado sobre a hexilamina dissolvida (10 vezes mais diluída do que a solução utilizada para obtenção do sal destinado às intercalações). Ocorrem vários equilíbrios neste sistema.

IV.2.2 – Caracterização do cátion derivado da hexilamina

IV.2.2.1 – Caracterização por Difração de raios-X

A **Figura 32(a,b)** mostra picos característicos do sal hexilamínio, $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{HSO}_4^-$, bem cristalizado, picos de reflexões intensas e bem estreitos, especialmente observado através da **Figura 32(a)**. O mais importante aqui são os picos 1 e 1' que indicam 19,12 Å e 18,20 Å, sendo relacionados à ordem $n = 2$ de seus picos vizinhos

2 e 2' de 9,09 Å e 8,97 Å, respectivamente, que estando em ângulos maiores, acabam fornecendo um erro menor para os d's observados pelo equipamento. Isto faz com que os dois primeiros valores possam ser corrigidos, não só em relação ao silício, padrão interno, mas também em relação aos picos vizinhos. Assim, tem-se que, para uma ordem de difração $n = 2$, os valores de $2 \cdot (9,09 \text{ Å})$ e $2 \cdot (8,97 \text{ Å})$, sendo 18,18 Å e 17,93 Å, respectivamente. Estes são valores de d_{hkl} mais exatos para os dois primeiros picos. Comenta-se isto agora, porque especialmente o pico 1' será destacado nas reações de intercalação que decorreram no período de contato entre os precursores, cujo d da matriz Nabr₆ vem a ser alterado, nesta região de $2\theta_{\text{Bragg}}$ abaixo de 20° .

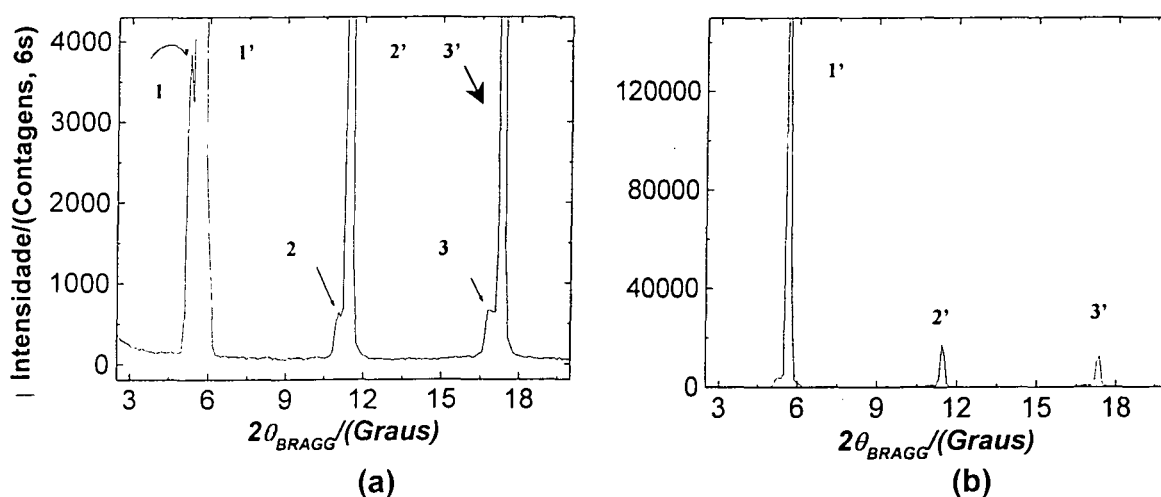


Figura 32 – Difratoograma referentes ao composto com cátion hexilamínio obtido por titulação (a) ampliado e (b) com intensa reflexão acima de 150 mil contagens indicando alto grau de cristalinidade.

IV.2.2.2 – Caracterização por espectrometria no infravermelho médio

O espectro de FTIR do sal sulfato ou hidrogenossulfato de hexilamínio ($\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{HSO}_4^-$, fórmula apresentada por livros de Química Orgânica para a reação de uma base de amina primária com ácido sulfúrico) pode ser observado através da Figura 33 e as atribuições segundo a Tabela 4, onde as bandas características são também confirmadas pela literatura [69-72].

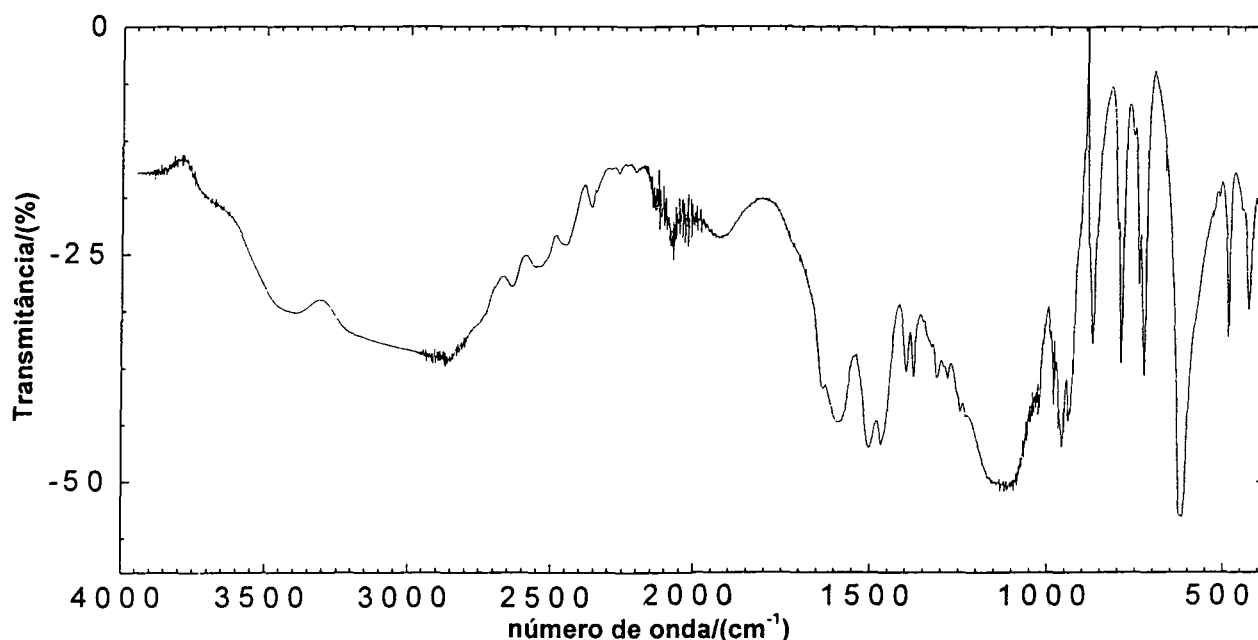


Figura 33 - Espectro de FTIR do sal hidrogenossulfato de hexilamínio.

Tabela 4 – Atribuição das bandas características do hidrogenossulfato de hexilamínio obtido.

Número de onda/(cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
Sal sintetizado	Literatura	
3409 LF	3400 [72]	v simétrico (NH) amina primária
3034 LF	3000 LF [72]	v (N – H) de RNH_3^+
	2956 [69]	v (C – H)

Tabela 4 (continuação 1) – Atribuição das bandas características do sulfato e hidrogenossulfato de hexilamínio obtidos.

Número de onda/(cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
Sal sintetizado	Literatura	
2962 Lf	3500 – 2950 ¹	ν (C – H) ^[76] ou ν (N – H) ^[77]
2929 Lf	2850 – 3050	ν (C – H) ^[76] ou ν (N – H) ^[77]
2856 o	2850 – 3050	ν (C – H) ^[76] ou $\nu_{\text{sim e ass}}$ (N – H) ^[77,82]
	2770 – 2830 ^[82]	ν_{sim} (CH ₂ ou CH ₃)
2634 Lf	2757 ^[69]	ν simétrico (CH ₂)
2086 lf	2000 M ^[72]	ν (N – H) de sal RNH ₃ ⁺
1600 LF	1600 – 1575 M ^[72,82]	δ assimétrica (N – H) de sal RNH ₃ ⁺
1374 aM	1379 ^[69]	δ assimétrica (CH ₃)
1351 o	1339 ^[69]	δ assimétrica (CH ₃)
1248 af	1200 M ^[72]	ν HSO ₄ ⁻
1134 LF	1129 ^[69]	ν (?) (N – H), ρ (NH ₃ ⁺) ^[82]
	1130 ^[71]	ν assimétrico (SO ₄ ²⁻)
1022 Lf	1020 – 1090 ^[70]	ν (?) (N – H) ^[70] , ρ (NH ₃ ⁺) ^[82]
870 aM	870 M ^[72]	HSO ₄ ⁻
800 mf	900 – 650 LM ^[71,72]	δ (NH) de amina primária
743 aM	900 – 650 LM ^[71,72]	δ (NH) de amina primária
724 aF	726 ^[69]	ν_{ass} (?) (CH ₂) ^[69] , ρ (CH ₂) ^[82]
670 o	900 – 650 LM ^[71,72]	δ ou w (NH) de amina primária

Tabela 4 (continuação 2) – Atribuição das bandas características do sulfato e hidrogenossulfato de hexilamínio obtidos.

Número de onda/(cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
Sal sintetizado	Literatura	
621 LmF	600 F [72,76]	ν HSO ₄ ⁻ ou SO ₄ ²⁻

Características das bandas:

a = aguda, **L** = larga, **F** = forte, **M** = média, **f** = fraca, **mF** = muito forte, **mf** = muito fraca, **o** = ombro.

Características das vibrações: δ = deformação angular, ν = estiramento, **sim** = simétrico, **ass** = assimétrico, ρ = balanço do tipo *rocking* (movimento de oscilação dentro do plano, neste caso no plano do grupo CH₂, mas no caso de CH₃ há rotação do grupo CH₃ se opondo ao contra-movimento do átomo atacado^[82]).

IV.2.3 – Intercalado de birnessita de sódio com cátion hexilamínio {HeA,Na}birn

IV.2.3.1.1 – Caracterização por difração de raios-X

A **Figura 34(a-c)** mostra os difratogramas obtidos para verificar a formação do produto de intercalação {H₃C(CH₂)₄CH₂NH₃}MnO₂, isto é, {HeA}birn, durante diferentes tempos de reação.

No difratograma **mkf101 (Figura 34(a))**, amostra lavada, nem a matriz nem o sal convidado mantiveram sua estrutura, o que é observado por dois halo-amorfos (picos largos).

Nesta mesma figura, o difratograma **mkf095 (Figura 34(b))**, quando a amostra foi agitada 30 minutos magneticamente, não apresenta intercalação. O pico intenso é apenas

do sal precursor contendo o cátion convidado ($d = 18,07 \text{ \AA}$) que não reagiu com a matriz hospedeira.

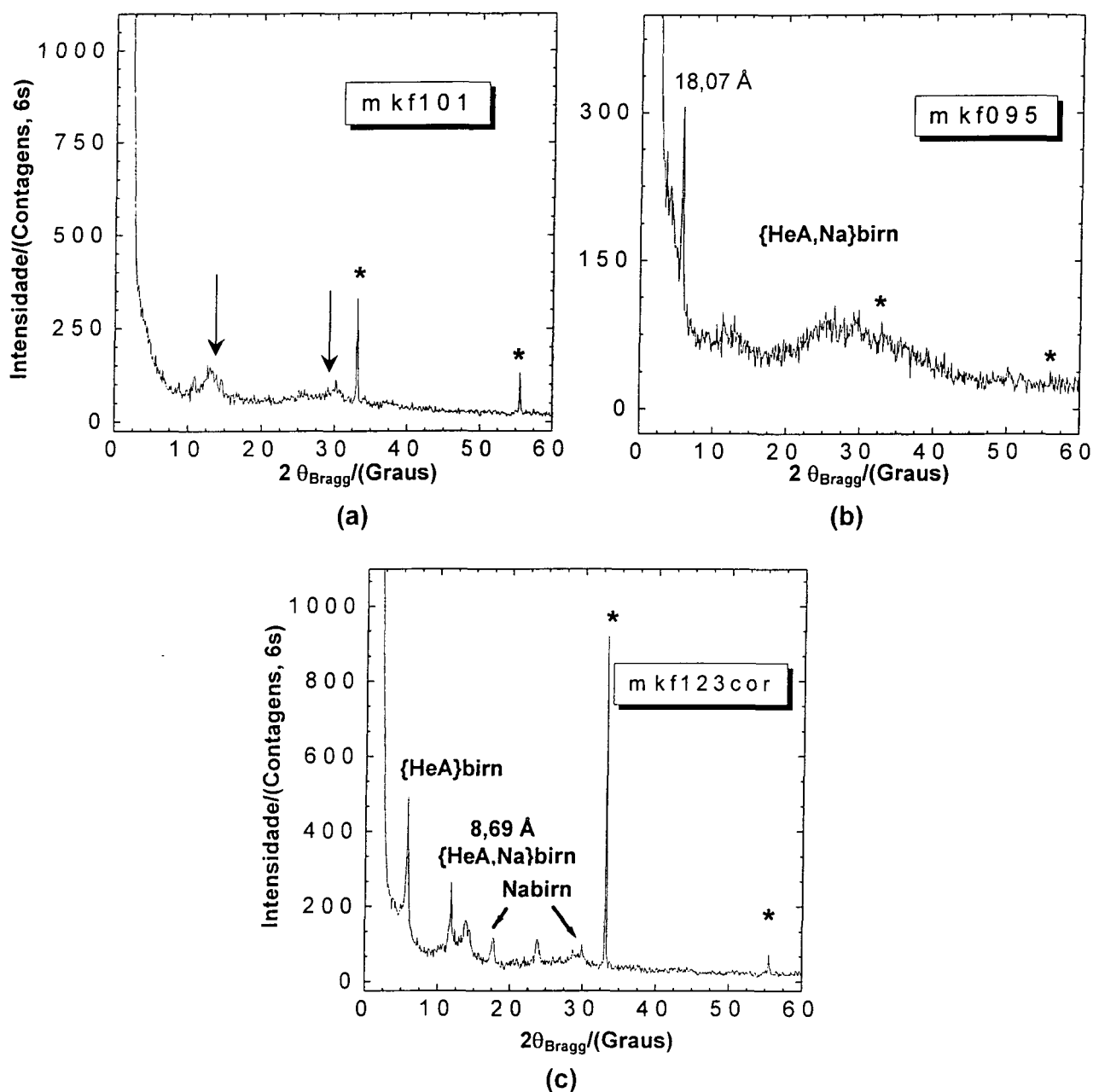


Figura 34 – Intercalação sem excesso de sal com hexilamônio $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ na Nabirn6, onde (a) mkf095 é a mistura agitada 30 min, (b) mkf101 é a mistura lavada imediatamente, (c) mkf123 é o intercalado definitivo resultante após repouso pelo período de um mês, seguido de lavagem. (*) refere-se ao padrão interno de silício.

Observa-se através do difratograma de raios-X da amostra **mkf123** (**Figura 34(c)**) que a intercalação sem qualquer excesso do cátion hexilamínio (HeA^+) na Nabirn6 veio a ocorrer. Por ter ficado sob repouso, em contato com a solução-mãe durante um mês, e só depois lavada com água destilada, este último difratograma apresenta dados melhores do que quando se usa uma quantidade elevada do sal com hexilamínio na reação produzida (excessos de 3 vezes e ainda de 0,3 vezes de cátion convidado (**Apêndice B**)).

A alteração obtida pela amostra **mkf123** está no pico localizado em $2\theta_{\text{Bragg}}$ de $17,7^\circ$ e $23,8^\circ$, com $d = 5,82$ e $4,34$ Å. Deste modo, o produto de intercalação $\{\text{HeA}\}_{\text{birn}}$ teve $d = 17,46$ Å (com correção para ordem $n = 3$, isto é, $3 \cdot (5,82 \text{ Å})$). Com correção, para ordem de difração 2 (em $11,83^\circ$ como $2\theta_{\text{Bragg}}$), o $d_{\{\text{HeA}\}_{\text{birn}}}$ vem de $2 \cdot (8,69 \text{ Å})$, sendo **17,38 Å**, valor mais preciso devido ao pico de ordem 2 ser mais estreito (**Figura 34(c)**).

Deve-se lembrar que o sal precursor apresentou $d = 2 \cdot (9,09 \text{ Å})$ e $2 \cdot (8,97 \text{ Å})$ como 18,18 Å e 17,93 Å característicos. Comparando-se o valor de 17,38 Å com a matriz Nabirn6 (7,16 Å) e ao sal precursor, houve uma expansão interplanar (10,22 Å) e uma contração (0,80 Å a 0,55 Å), respectivamente, matriz e sal.

O fato do d característico do sal ter diminuído pode ser devido à modificação na posição da cadeia carbônica do cátion convidado, que se acomodou no espaço interlamelar da matriz de forma mais favorável energeticamente (menor $\Delta_f G^\circ$, conforme **Tabela 2**) ..

As reflexões pertencentes à matriz ainda estão presentes no intercalado definitivo, mas com baixa intensidade (**Figura 34(c)**).

IV.2.3.1.2 – Caracterização por espectrometria no infravermelho médio

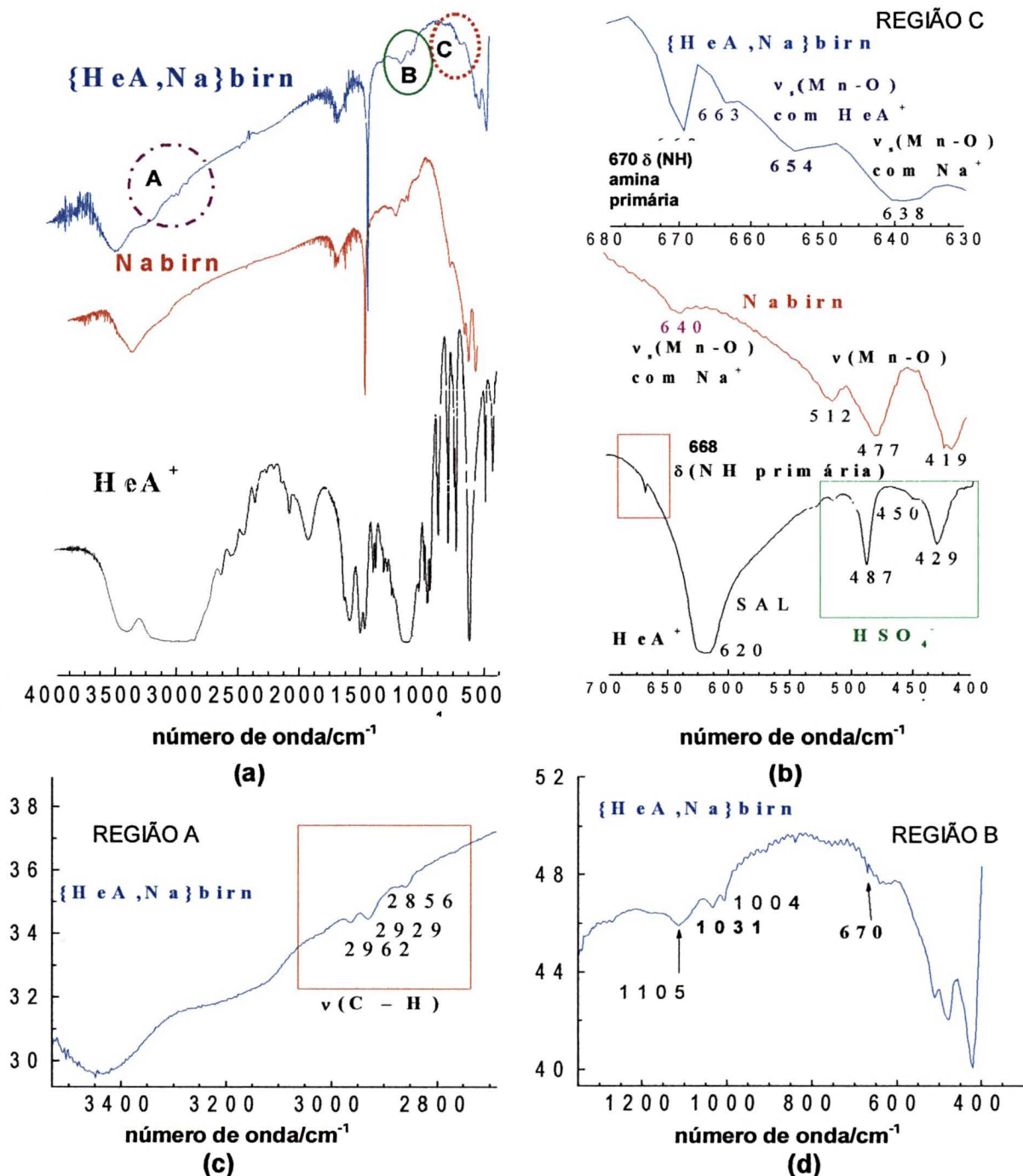


Figura 35 – Espectro vibracional na região do infravermelho médio, (a) comparação entre o intercalado $\{HeA,Na\}birn$ e seus precursores; ampliações (b) região C, (c) região A, (d) região B.

A **Tabela 5** pode nos dar algumas confirmações sobre a intercalação do cátion convidado hexilamínio (agora hóspede na matriz Nabir_n) junto com o espectro na **Figura 35(a-d)** que mostra uma faixa circulada de 2962 a 2856 cm^{-1} , com estiramentos $\nu(\text{C} - \text{H})$ região A (**Figura 35(c)**). Contudo, neste espectro do intercalado com hexilamínio as bandas características da matriz se mantiveram (**Figura 35(a)**). Com o espectro ampliado na região C, com uma faixa de transmitância de cerca 1,5% (ilustrações à direita desta figura, **Figura 35(b)**), observa-se uma banda em 670 cm^{-1} que poderia ser referente à deformação angular ou oscilação fora do plano (ω) da ligação N-H^[77,82], presente tanto no sal precursor quanto no novo composto {HeA}_nbirn, mas isto se tornou inviável de ser atribuído com certeza, porque o espectro do ar revelou a presença de banda fraca semelhante, isto é, CO₂ do ar^[71].

Também poderia se esperar a formação de novas bandas como em 663 e 654 cm^{-1} (**Figura 35(b)**) referentes ao Mn – O com cátions hexilamínio ligados eletrostaticamente às lamelas Mn – O, pois a banda em cerca de 640 cm^{-1} se refere ao Mn – O com possíveis íons sódio neste espaço interlamelar^[58]. Nenhuma destas duas novas bandas está presente em qualquer dos precursores, porém nada se pode afirmar com precisão sobre estas duas bandas, pois a matriz possui uma variedade de bandas harmônicas nesta região. A **Figura 35(d)** mostra a região B ampliada ($\sim 1200 - 400 \text{ cm}^{-1}$), cujas bandas também existentes na matriz não sofreram quaisquer modificações neste caso, ao contrário de quando se tenta intercalar cátions complexos, com seus espectros comentados mais adiante. Contudo, a técnica de FTIR somente indica que o cátion convidado estava presente no meio reacional, mas não confirma se houve intercalação como a técnica de difração de raios-X.

Nota: Houve inconvenientes em alguns espectros de FTIR obtidos: contaminação de nitratos em 1385 cm^{-1} (banda muito forte e aguda), comum na faixa de 1410 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} ^[70,72], e em 2300 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} com água adsorvida, devido ao KBr armazenado inadequadamente. Apesar disto, a banda de nitrato pôde ser usada como padrão interno para eventuais deslocamentos de bandas mostrando variações na estrutura.

Tabela 5 – Atribuição das bandas características da birnessita de hexilamínio obtida

Número de onda/(cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
composto sintetizado	Literatura	
2962 Lf	3500 – 2950 ^[76]	ν (C – H) e $\nu_{\text{simétrico e assimétrico}}$ (N – H) ^[77]
2929 Lf	2850 – 3050 ^[76]	ν (C – H) intercalado
2856 o	2850 – 3050 ^[76]	ν (C – H) intercalado
1105 LM	1110 LM ^[67]	δ Mn ³⁺ - OH (H ₂ O) das lamelas
1031 Lf	1039 Lf ^[67]	δ Mn ³⁺ - OH (H ₂ O) das lamelas
	1020 – 1090 Lf	ν (N – H) ^[70] ou ρ (NH ₃ ⁺) ^[82]
1004 af	1002 af ^[67]	δ Mn ³⁺ - OH (H ₂ O) das lamelas
837 af	870 M, 824	HSO ₄ ⁻ ^[72] , $\delta_{\text{simétrica}}$ (NH) ^[77] , Mn – O matriz
670 af	900 – 650 LM ^[71,72,82]	poderia δ ou ω (NH) de amina primária
663 o e 654Lf	---	ν (íons HeA ⁺ - MnO) interlamelar
638 LM (640~matriz)	642 ^[58,67]	ν (íons Na ⁺ - MnO) no espaço interlamelar)
600 o	600 F ^[72]	HSO ₄ ⁻
512 Lf	512 ^[67]	Mn – O na birnessita matriz
478 aM	477 ^[67]	Mn – O na birnessita matriz
421 aF	419 ^[67]	Mn – O na birnessita matriz

Características das bandas: **a** = aguda, **L** = larga, **F** = forte, **M** = média, **f** = fraca, **mF** = muito forte, **mf** = muito fraca, **o** = ombro.

Características das vibrações: δ = deformação angular, ν = estiramento, w = balanço (*wagging*) fora do plano.

IV.2.3.1.3 – Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Oteve-se através das medidas de XPS (**Figuras 36 e 37**) que o produto de intercalação birnessita de sódio com hexilamínio apresentou os picos característicos aos seus constituintes sendo: Na(1s), N(1s), C(1s), Mn(2p_{3/2}), Mn(2p_{1/2}) e O(1s) na região de 1072 eV, 399 eV, 283,7 eV, 640,8 eV, 653 eV e 529,3 eV, como energia de ligação eletrônica, respectivamente. As respectivas concentrações, dos elementos N(1s) e Mn(2p_{3/2}), conforme a integração da área abaixo dos picos com análises do *survey* sem (**Figura 36(a,e)**) e com (**Figuras 36(b) e 37(a,b)**) desbaste 10 min com íons argônio, razão N/Mn2p_{3/2}, forneceram a seguinte estequiometria ao composto: $\text{Na}_{0,000}\text{C}_{1,203}\text{N}_{0,190}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0,769}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,231}\text{O}_2$ ♣ ou $\{(\text{C}_{1,203}\text{N}_{0,190}\text{H}_x'), \text{Na}_{0,000}\} \text{Mn}^{\text{IV}}_{0,769}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,231}\text{O}_2$ e $\text{Na}_{0,005}\text{C}_{0,085}\text{N}_{0,028}\text{Mn}^{\text{IV}}_{0,668}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,332}\text{O}_2$ ou $\{(\text{C}_{0,085}\text{N}_{0,028}\text{H}_x'), \text{Na}_{0,005}\} \text{Mn}^{\text{IV}}_{0,668}\text{Mn}^{\text{III}}_{0,332}\text{O}_2$, conforme o item IV.2.1 que mostra a fórmula geral da matriz^[58]. Somente um pequeno pico relativo ao sódio (**Figura 37(d)**) foi detectado mostrando que a reação de troca iônica foi efetiva. Na **Figura 37(c)** não se observa o elemento Na através de seu pico característico em 1072 eV. O número de carbonos(1s) (da **Figura 36(a-d)**), em especial por análise do *survey*, pode ser também atribuído à contaminação detectável por XPS. A partir do momento em que se desbasta a amostra (ex.: 10 min), a estequiometria relativa a parte orgânica diminui, impossibilitando uma boa análise quantitativa, pois o número de nitrogênios do *bulk* (interior, não superfície) da amostra também pode acabar sendo reduzido.

♣ Assumindo-se *survey* com todos os picos (SEM DESBASTE), temos que:

$$\% \text{Mn}^{\text{III}} / \% \text{Mn}^{\text{IV}} = x / (1-x) = (\text{Pico } 2p_{3/2}) / (100 - \text{Pico } 2p_{3/2}) = 18,758 / (100 - 18,758) = 0,231 \text{ Mn}^{\text{III}}$$

O valor de Mn^{IV} será a diferença: 1-0,231 = 0,769, lembrando-se que da fórmula geral Mn^{IV}_{1-x}Mn^{III}_xO₂ a quantidade de Mn(IV) pode ser calculada, sem mesmo se utilizar o pico do Mn2p_{1/2} presente no espectro.

O valor de 0,2 de Mn(III) é igual ao valor obtido para a Nabirn6 pura, significando que a estequiometria dos elementos presentes nas lamelas da matriz hospedeira não foi modificada durante as intercalações. A matriz permanece estável durante as intercalações.

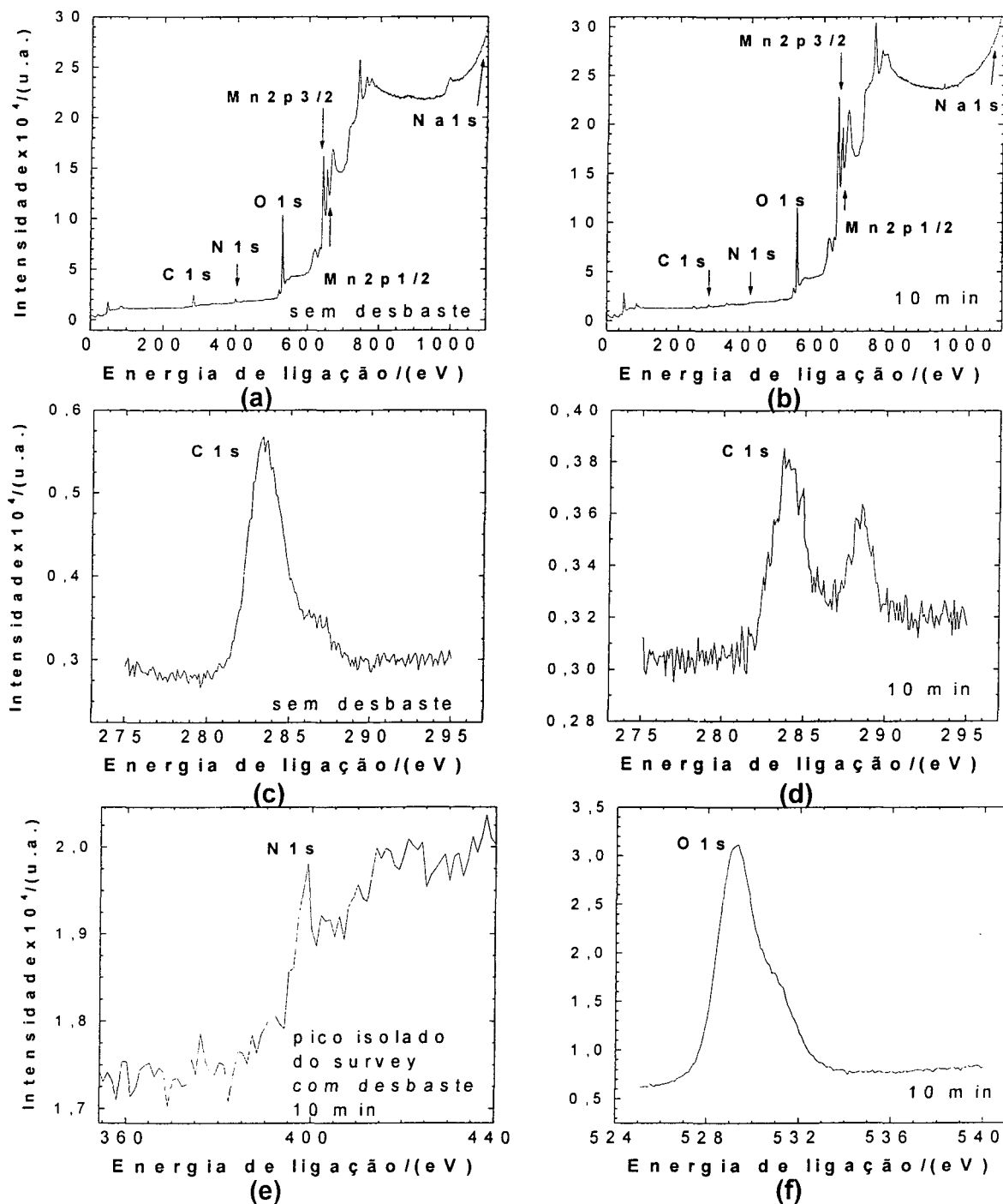


Figura 36 – Espectro de XPS da birnessita de hexilamínio: (a) *survey* sem desbaste, (b) *survey* com desbaste por 10 min; picos resolvidos do C 1s (c) sem desbaste, (d) com desbaste 10 min; picos com desbaste de 10 min (e) N 1s isolado do *survey*; (f) O 1s.

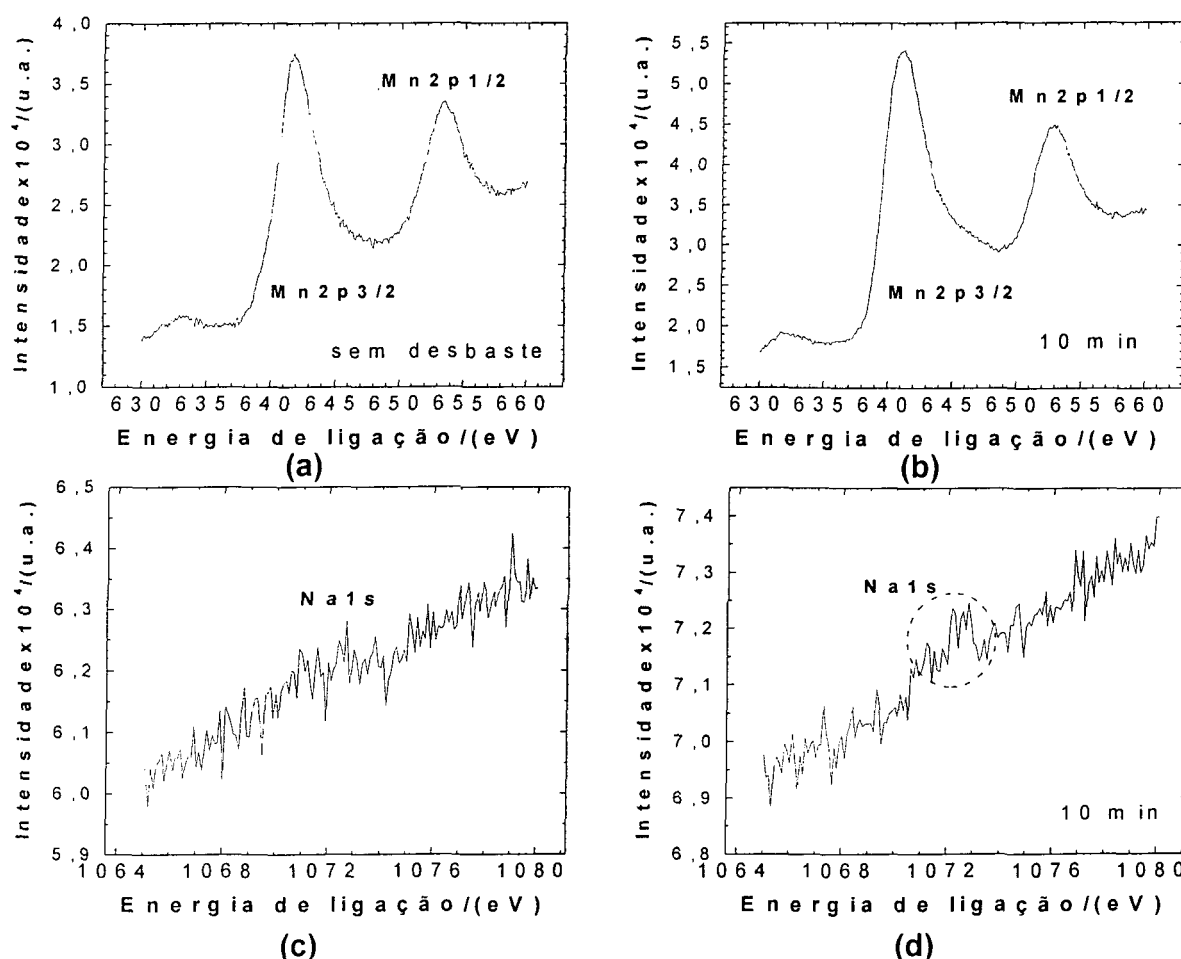


Figura 37 – Espectros de XPS da birnessita de hexilamínio para detecção dos elementos: Mn1s (a) sem desbaste, (b) com desbaste por 10 min; Na1s pico resolvido (c) sem desbaste, não detectado, e (d) com desbaste de 10 min.

IV.2.3.1.4 – Caracterização por análise térmica (TG/DSC)

As curvas de TG/DSC apresentadas na **Figura 38** mostram que a {HeA}birn apresentou picos exotérmicos centrados em 195 e 331 °C, além de picos endotérmicos em 560 e 957 °C. Verifica-se uma grande diferença em relação ao TG/DSC da matriz original. Observa-se a grande intensidade do fluxo de calor de cerca 2,7 $\mu\text{V mg}^{-1}$ (a partir de onde a medida foi iniciada) para uma faixa de temperatura pequena quando se compara com a matriz (**Figura 25**). O pico exotérmico pode se referir à queima de matéria orgânica,

justificada pelo carbono 1s medido por XPS (da própria cadeia carbônica do cátion convidado hexilamínio).

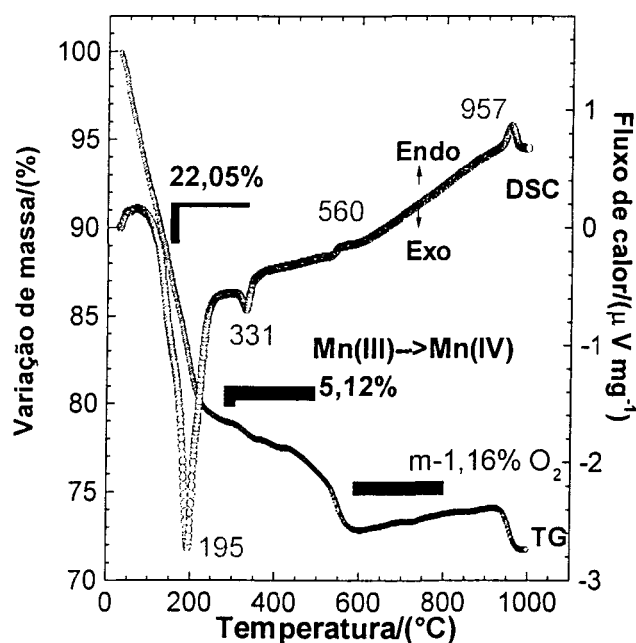


Figura 38 – Medidas de TG/DSC do composto de intercalação {HeA}birn sintetizado.

Na curva de TG, **Figura 38**, observa-se uma perda de massa inicial de 22,05% antes de 350 °C (atribuída à queima da parte orgânica da cadeia, 195 °C e 331 °C, e à perda de possíveis águas presentes que ocorreu antes de 150 °C). Uma pequena variação de massa de 5,12% na faixa de 350 – 600 °C, pode ser atribuída à oxidação da ligação Mn – O^[49,65], com boa parte do pouco Mn(III) que havia na estrutura passando para o estado de Mn(IV), mas ainda parcialmente (lembrar das possíveis fases do tipo túnel com perda de oxigênio e rearranjos dos octaedros de MnO₆ com vacâncias na estrutura). Entre 600 °C e 1000 °C, houve uma perda de 1,16%, referente à liberação de oxigênio da matriz, gerando óxidos de

fase túnel (2x2), como a do tipo holandita^[49,68] ou a hausmanita (fase espinélio) e acima de 900 °C seria já obtida a fase túnel (3x3) tipo romanequita^[38], conforme investigações publicadas sobre transformações de óxidos de manganês lamelares em fases-túneis e em outras fases. A massa inicial da amostra foi 12,11 mg e seu resíduo foi submetido à difração de raios-X para análise (**Apêndice C**), onde uma mistura de no mínimo três fases pode ter sido formada.

IV.3 – Birnessita de sódio com o cátion tris(etilenodiamina)cobalto(III)

O cátion complexo convidado mais efetivo foi o derivado do sal complexo iodeto de tris(etilenodiamina)cobalto(III) trihidratado, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, simbolizado aqui por <Co> (entre vários complexos submetidos a ensaios de intercalação, como: cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado, $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nitrato de bis(tiouréia)prata(I), $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]\text{NO}_3$, **Apêndices E, F e G**).

IV.3.1 – Iodeto de tris(etilenodiamina)cobalto(III) trihidratado $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

IV.3.1.1 – Caracterização por difração de raios-X

A **Figura 39** indica que não há qualquer pico de difração na região de interesse, isto é, abaixo de 15° (em $2\theta_{\text{Bragg}}$, ângulo de Bragg), permitindo boas interpretações sobre qualquer modificação (aumento da distância interplanar basal provocado pela troca por cátions de grande tamanho) que viesse a ocorrer quando se compara difratogramas do composto de intercalação com o difratograma característico da estrutura da matriz hospedeira. Assim, os difratogramas do composto intercalado ocorreram de forma esperada, sem sobreposição de picos que pudessem vir a interferir as análises por difração, ao contrário das tentativas com outros complexos (**Apêndices E, F e G**).

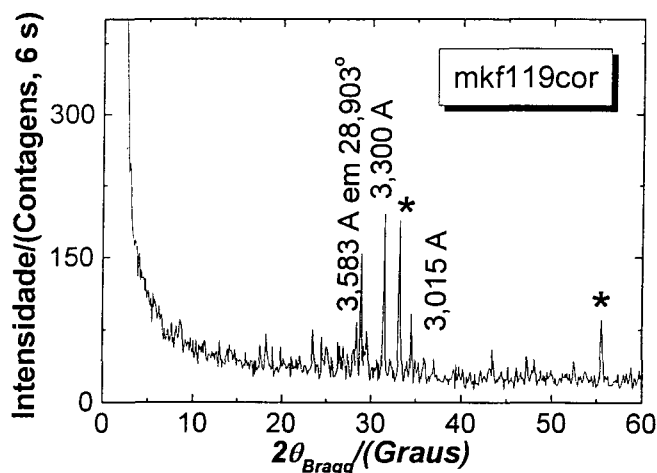


Figura 39 – Difratoograma do $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

IV.3.1.2 – Caracterização por espectroscopia de infravermelho médio

O espectro de FTIR do complexo-D de cobalto $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pode ser observado através da **Figura 40** e as atribuições podem ser verificadas na **Tabela 6**, com bandas características confirmadas pela literatura^[73,74].

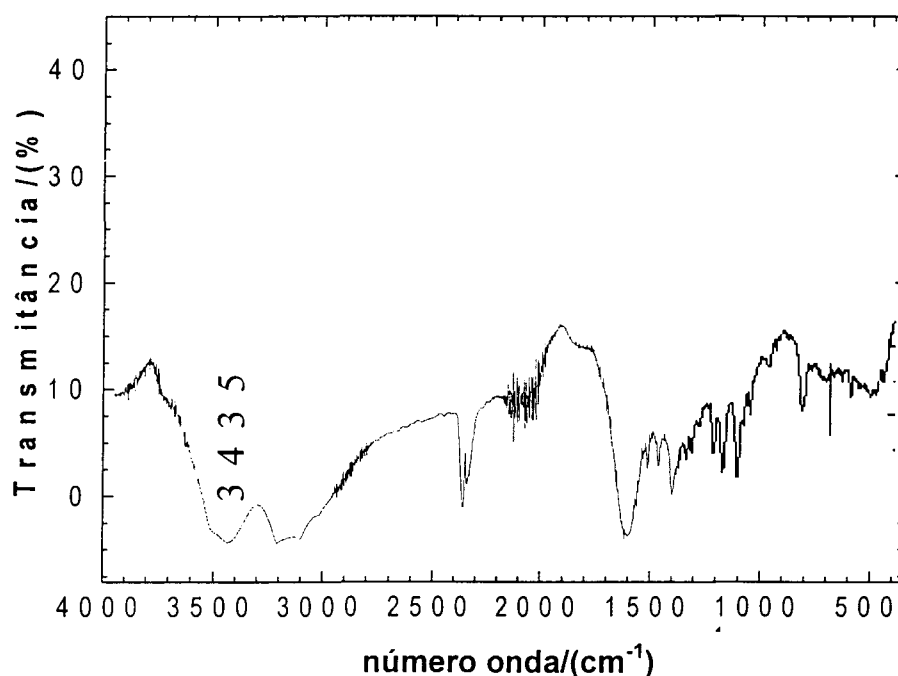


Figura 40 – Espectro de infravermelho médio obtido para o isômero-D do $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3] \text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 6 – Atribuição das bandas características do D-<Co> e comparação com a literatura

Número de onda/(cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
Complexo sintetizado	Complexo da literatura ^[73,74]	
3435 LF	3410 F	ν (O – H)
3136 LF	3100 F	ν (N – H)
2366 aM	2800-2000 f ^[82] B	ν (N – H)
2321 aM	2800-2000 f ^[82] B	ν (N – H)
2122 aF	2000 M ^[72]	ν (N – H)
1610 af	1615 M	δ (OH ₂)
1603 LF	1615 M ^[73,74] , LF ^[82]	δ (OH ₂) ^[73,74] ; δ (NH ₂) ^[82]
1561 aM	1560 F	δ (NH ₂)
1510 af	1560 F	δ (NH ₂)
1460 LM	1466 F	δ (CH ₂)
1400 aM	1401 f	δ (CH ₂) ou w (CH ₂) ^[82]
1360 LM	1363 M	w (CH ₂)
1323 LM	1322 M	γ (NH ₂)
1277 Lf	1276 M	γ (CH ₂)
1251 Lf	1255 M	γ (CH ₂)
1222 Lf	1224 f	γ (CH ₂)
1188 o	1172 mf	γ (CH ₂)
1162 aM	1166 F	w (NH ₂)

Tabela 6 (continuação) – Atribuição das bandas características do D-<Co> e comparação com a literatura

Número de onda/(cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
Complexo sintetizado	Complexo da literatura ^[73,74]	
1154 aM	1159 M	w (NH ₂)
1120 aM	1114 M	v (C – N)
1056 aF	1052 mF	v (C – N)
1005 af	1008 mf	v (C – N)
781 LM	788 M	ρ (NH ₂)
670 aM	900 – 650 LM ^[71,72]	δ ou w (NH)
580 af	576 M	v (Co – N)
532 Lf	530 f	v (Co – N)
440 Lf	536 M	v ₁ (H ₂ O)

Características das bandas: **a** = aguda, **L** = larga, **F** = forte, **M** = média, **f** = fraca, **mF** = muito forte, **mf** = muito fraca, **o** = ombro.

Características das vibrações: **δ** = deformação, **v** = estiramento, **v₁** = oscilação (*libration*), **w** = balanço (*wagging*, vibração *bending* fora do plano do grupo NH₂ ou CH₂), **γ** = contorção (*twisting*), **ρ** = balanço do tipo *rocking* (vibração *bending* no plano, espécie de deformação).

B: a intensidade da banda aumenta quando a simetria é reduzida para bandas nesta região.

As **Figuras 41 e 42** facilitam visualizar aspectos vibracionais e estruturais do isômero-D utilizado.

A **Figura 41** mostra claramente a diferença entre os espectros de FTIR dos isômeros L- e D-[Co^(III)(H₂NCH₂CH₂NH₂)₃]₃.3H₂O, onde temos bandas atribuídas a ρ(NH₂) em 790(Lf) e

781(aM) para o L-<Co>, somente 781(LM) para o D-<Co>. A banda em 669 (aM) inicialmente poderia ser atribuída à δ ou w (NH), mas como comentado para o espectro da {HeA}bim e seus precursores, também foi observada e considerada, então, apenas como ruído do equipamento ou contaminante CO₂ do ambiente^[71] em que se fazia as medidas de FTIR (espectro de fundo, **Apêndice H**). Esta mesma figura ainda mostra ν (Co – N) característicos para os isômeros, onde a banda de ν é simétrica em 575 cm⁻¹ (aM) e assimétrica em 560 e 545 (aM) cm⁻¹ para o L-[Co^(III)](H₂NCH₂CH₂NH₂)₃]I₃·3H₂O, e em 580 cm⁻¹(af) para o D-[Co^(III)](H₂NCH₂CH₂NH₂)₃]I₃·3H₂O. Devido à esta última banda se apresentar com intensidade fraca, a análise dos espectros dos intercalados exigiu atenção redobrada para esta região característica de complexos deste tipo.

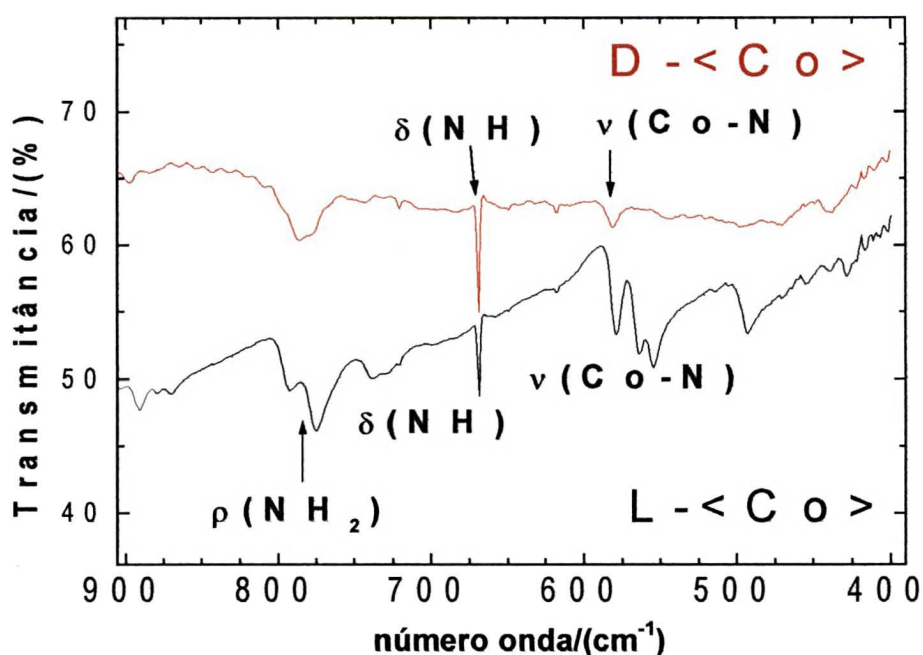


Figura 41 – Espectros FTIR para observação das bandas dos complexos D- e L-<Co>.

A **Figura 42(a-c)** mostra estruturas moleculares para melhor compreensão dos espectros de FTIR obtidos, onde quando o cátion [Co^(III)](en)₃³⁺ isômero-D (**Figura 42(a)**) é

rotacionado 180° no seu plano equatorial forma o isômero-L e vice-versa (Figura 42(b)). Assim, é o eixo de simetria C_n perpendicular a C_1 que gira.

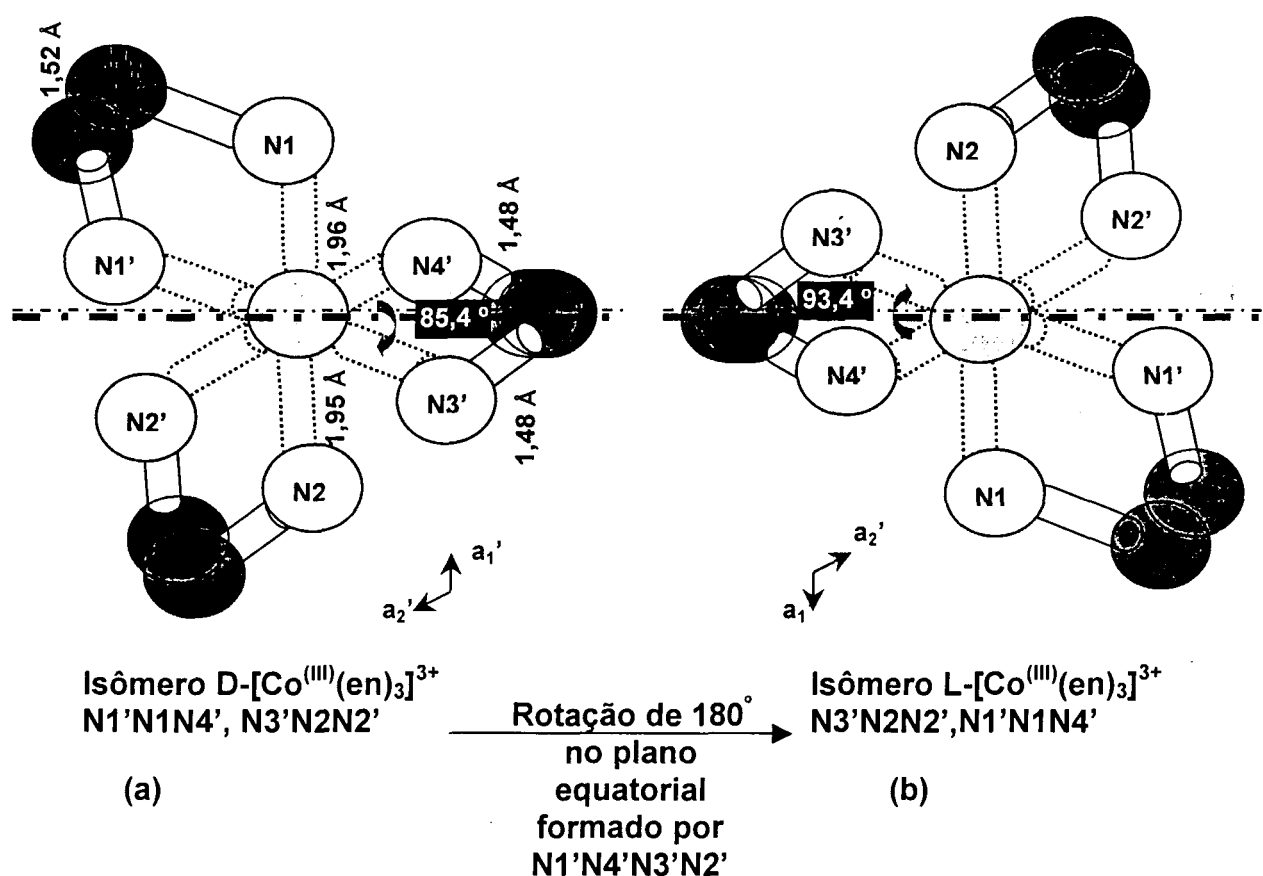


Figura 42 – Estruturas moleculares do íon tris(etilenodiamina)cobalto(III) para melhor compreensão dos espectros de FTIR obtidos do isômero-D: (a) isômero-D, (b) isômero-L; (c) etapas da rotação para observar mais facilmente a formação da isomeria. A simetria é hexagonal ($a'=11,46 \text{ \AA}$, $c = 15,48 \text{ \AA}$, $\gamma = 120,00^\circ$)^[87].

IV.3.2 – Intercalação do cátion derivado do iodeto de tris(etilenodiamina)cobalto(III) trihidratado

Através de ensaios com diferentes quantidades deste complexo de cobalto(III) na sua forma isomérica destrógira, $D-[Co^{III}(en)_3]I_3 \cdot 3H_2O$, supôs-se a substituição de 0,1 mol de íons sódio entre as lamelas do óxido de manganês do tipo $\delta-MnO_2$ (birnessita).

Os resultados de dois ensaios promissores são os que seguem aqui, em especial destaque para a relação 0,08:1 g convidado-matriz.

IV.3.2.1 – Caracterização por difração de raios-X

IV.3.2.1.1 – Convidado versus matriz 0,23:1 g

A **Figura 43(a-d)** mostra o sucesso de intercalação do cátion convidado $[Co^{III}(en)_3]^{3+}$ somente depois de 13 dias de reação. Os precursores permaneceram em contato durante todo este tempo, e após este período, verificou-se através do difratograma da amostra **mkf130** (na **Figura 43(d)**) que a reação de intercalação deste cátion derivado do $<Co>$ foi completa, pois não houve mais qualquer pico bifurcado como no difratograma da amostra **mkf106** (**Figura 43(a,b)**), que indicasse que a reação ainda estava incompleta, quando somente alguns minutos se passaram. Isto também ocorreu em alguns difratogramas de outras espécies de cátions complexos convidados (Apêndices E, F e G).

A **Figura 43(a-d)**, com os difratogramas do $[Co^{III}(en)_3]I_3 \cdot 3H_2O$, $<Co>$, com Nabir6 usada como matriz hospedeira, na proporção 0,23 para 1,00 g, facilitou a visualização de todos os picos resultantes das reflexões dos planos de ordem n . Para a amostra **mkf105** ($<Co>$ com Nabir6 reagidos durante 5 min), **Figura 43(a)**, o pico de 10,16 Å foi um indicio de que a reação estava ocorrendo: o produto de intercalação estava sendo formado, pois nesta região, conforme mostra a **Figura 39**, com o difratograma do complexo de cobalto(III) puro,

não há qualquer pico referente ao complexo <Co>, nem da matriz precursora (Nabir6) utilizada (difratogramas nas **Figuras 21-23**).

O difratograma corrigido, **cor**, da amostra **mkf106** (o próprio mkf105 lavado), **Figura 43(b)**, apresenta dois picos vizinhos, um de 10,13 Å e outro de 7,41 Å, referentes aos planos do produto de intercalação, <Co>birn, sendo formado, e da própria matriz, Nabir6. Porém, como mostrado pelo círculo pontilhado, o primeiro pico intenso à esquerda se apresenta com 10,13 Å (caso tenha forma dupla e tripla), e 9,82 Å (caso seja somente bifurcado). Comenta-se isto desta maneira, porque o $2\theta_{\text{Bragg}}$ variava com um número diferente de picos assim-agrupados. Não se podia admitir somente um valor. Havia bifurcações não comuns nem esperadas para observação do $2\theta_{\text{Bragg}}$.

É importante salientar que, esta bifurcação do primeiro pico (**Figura 43(b)**) foi a responsável por nos induzir a esperar mais alguns dias para que a reação acabasse de processar, provavelmente, nem toda a quantidade de cátion convidado posta no meio reacional tinha entrado, até o momento, no espaço interlamelar da matriz.

Bifurcações foram o resultado de reações ainda incompletas, mas que se processaram em mais alguns dias, até que toda a quantidade de cátion convidado fosse consumida, intercalada, pela matriz hospedeira (com proporção utilizada de 0,23:1 em massa, mas sem excesso, de acordo com os cálculos teóricos que foram citados nos itens III.6, e III.6.1 que admitia supor haver 1/3 de 0,1 mol de íons sódio dentro da matriz, na sua estequiometria suposta).

Em seguida, o difratograma da amostra **mkf127** (mkf105 após 13 dias em contato com a solução-mãe), na **Figura 43(c)**, começou a indicar reação completa de intercalação, e para confirmar isto, esta amostra mkf127 foi lavada, e analisada pelo código **mkf130**, (**Figura 43(d)**) que confirma que este método de intercalação bem sucedido na formação do

$\{[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{en})_3]\}_x\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1-x}\text{Mn}^{(\text{III})}_x\text{O}_2$. O primeiro pico do difratograma da amostra mkf130 (**Figura 43(d)**) é um pico único e admite ser o produto de intercalação formado e caracterizado pelo espaçamento interplanar basal (d_{hkl}) em 9,51 Å, em $2\theta_{\text{Bragg}}$ igual a 10,80°. Seus conseqüentes múltiplos de ordem de difração 2 e 3, respectivamente, 4,75 Å (em 21,75°) e 3,39 Å (em 30,66°) permitem que o valor do d_{hkl} do primeiro pico possa ser corrigido por estas últimas ordens de difração n citadas. Então, o valor mais preciso do d_{hkl} do primeiro pico característico do produto de intercalação formado é de 3.(3,39 Å) que é igual a 10,17 Å (de acordo com a ordem $n = 3$), e de 2.(4,75 Å) que é igual a 9,50 Å (de acordo com a ordem $n = 2$).

Apesar de altos ângulos de Bragg fornecerem valores com menor erro, que é o caso da ordem $n = 3$, este difratograma da amostra mkf130 (**Figura 43(d)**) tem o pico de difração de ordem $n = 3$ um pouco largo demais, o que dificulta determinar exatamente o ângulo de Bragg a largura à meia-altura, tanto pelo cálculo da área abaixo da curva do pico através do ajuste de uma função Lorentziana quanto através da função Gaussiana. Por isso, decidiu-se adotar como valor mais preciso do d_{hkl} do produto de intercalação $\{[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{en})_3]\}_x\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1-x}\text{Mn}^{(\text{III})}_x\text{O}_2$ formado, o valor de 9,50 Å (a partir da ordem de difração $n=2$).

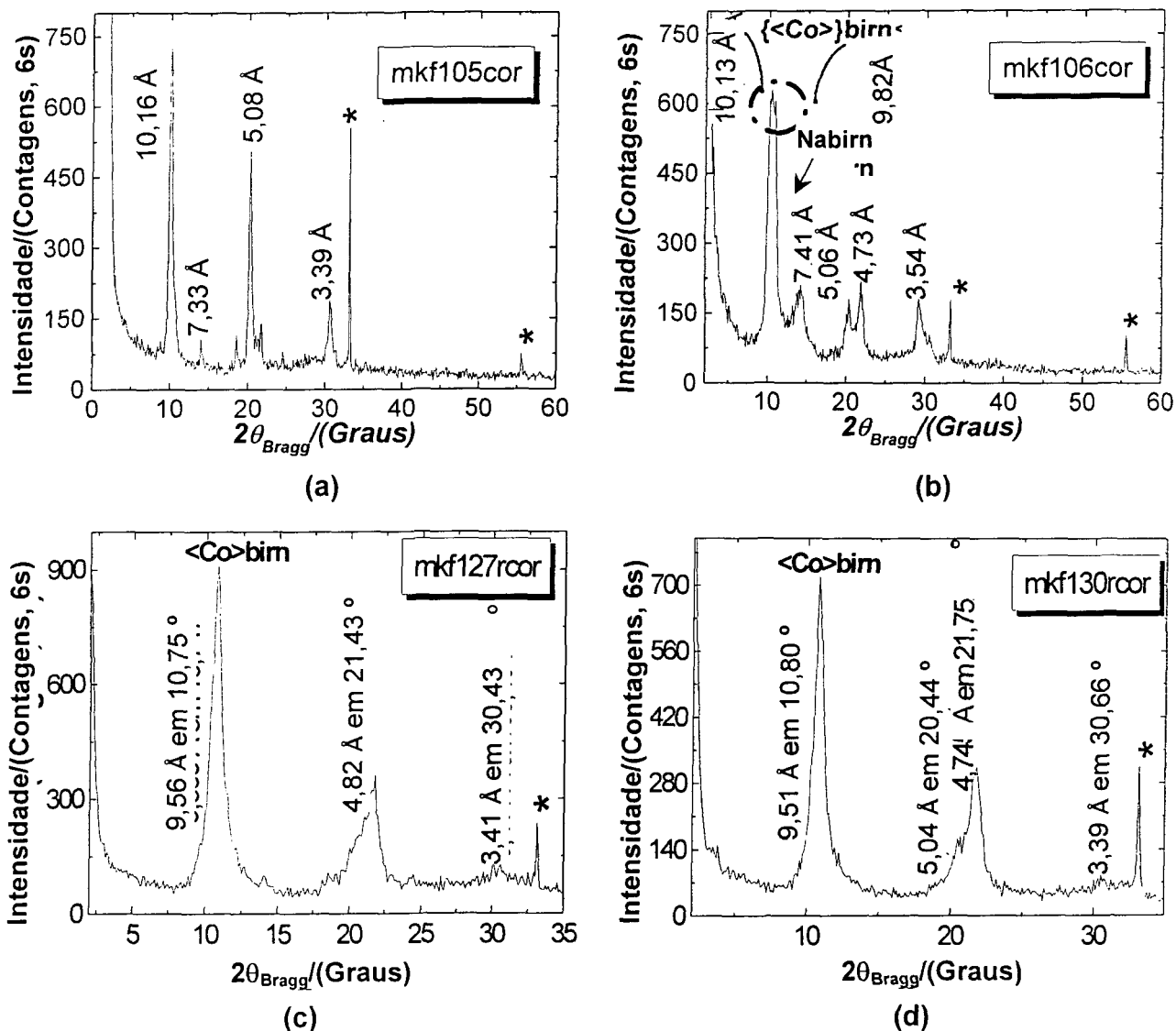


Figura 43 – Difratogramas do $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]\text{I}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, <Co>, com Nabirn6, na proporção 0,23 para 1,00: (a) **mkf105cor** é o <Co> com Nabirn6 reagidos durante 5 min; (b) **mkf106cor** é o próprio mkf105 lavado; (c) **mkf127rcor** é o mkf105 após 13 dias em contato com a solução-mãe; (d) **mkf130rcor** é o próprio mkf127 lavado.

rcor significa que uma segunda medida para obter outra vez o difratograma foi executada e este foi corrigido novamente, duas vezes, para se ter maior confiabilidade na correção com seu pico de Si, que apresentava deslocamento para ângulos maiores, devido ao procedimento adotado pelo operador do equipamento ou devido ao Si ter sido posto na amostra em quantidade muito pequena, resultando em baixa intensidade e base larga do pico observado.

IV.3.2.1.2 – Convidado versus matriz 0,08:1

Da mistura de Nabirn6 úmida com <Co> mantida sob repouso durante cinco minutos, amostra **mkf109**, e após lavagem e secagem durante cinco dias a temperatura ambiente (amostra **mkf110**), com o meio reacional ainda mantido em repouso durante mais treze dias, com o contato permanente junto à solução-mãe, o sólido final foi sempre analisado por difratometria de raios-X, mas no final com os códigos **mkf128**, e **mkf129** quando lavado.

O sucesso de intercalação (**Figura 44(a-d)**) foi muito semelhante ao justificado no item IV.3.2.1.1 (**Figura 43(a-d)**), com exceção de que desde a primeira reação, a amostra **mkf109**, com difratograma corrigido (**Figura 44(a)**), já não tinha qualquer pico bifurcado, ao contrário do observado para a amostra **mkf106** de razão 0,23:1 (**Figura 43(b)**). O pico único (**Figura 44(a-d)**) pode ser devido ao fato de que foi utilizada uma quantidade bem menor do complexo contendo a espécie convidada, isto é, utilizou-se uma razão de apenas 0,08:1 em massa do complexo de cobalto(III) em relação à birnessita de sódio (Nabirn6), em vez de 0,23:1, respectivamente, onde todo o cátion convidado acabaria sendo consumido.

Com o cátion convidado presente no meio reacional numa quantidade menor do que a do item IV.3.2.1.1, a reação se processou rápida e completamente desde os primeiros instantes de reação. Assim, todo o convidado foi consumido pela matriz por intercalação.

Na verdade, a razão de 0,08:1, quantidade menor do que outros ensaios (Apêndices E, F e G), pode ter sido um fator decisivo (confirmado adiante por espectros de FTIR) para que esta intercalação ocorresse com sucesso.

Assim, as intercalações aconteceram de forma mais completa e imediata (sem bifurcações de picos), nos difratogramas iniciais das amostras **mkf109** e **mkf110** (**Figura 44(a,b)**), até nos finais e decisivos, das amostras **mkf128** e **mkf129** (**Figura 44(c,d)**), onde se formou o produto de intercalação, $\{[\text{Co}^{(\text{III})}(\text{en})_3]\}\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1-x}\text{Mn}^{(\text{III})}_x\text{O}_2$, isto é, <Co>birn, com

9,65 Å, para ângulos maiores, como 2.(4,74 Å), da ordem de difração 2, sendo 9,48 Å com maior precisão (do difratograma mkf129rcor, Figura 44(d)).

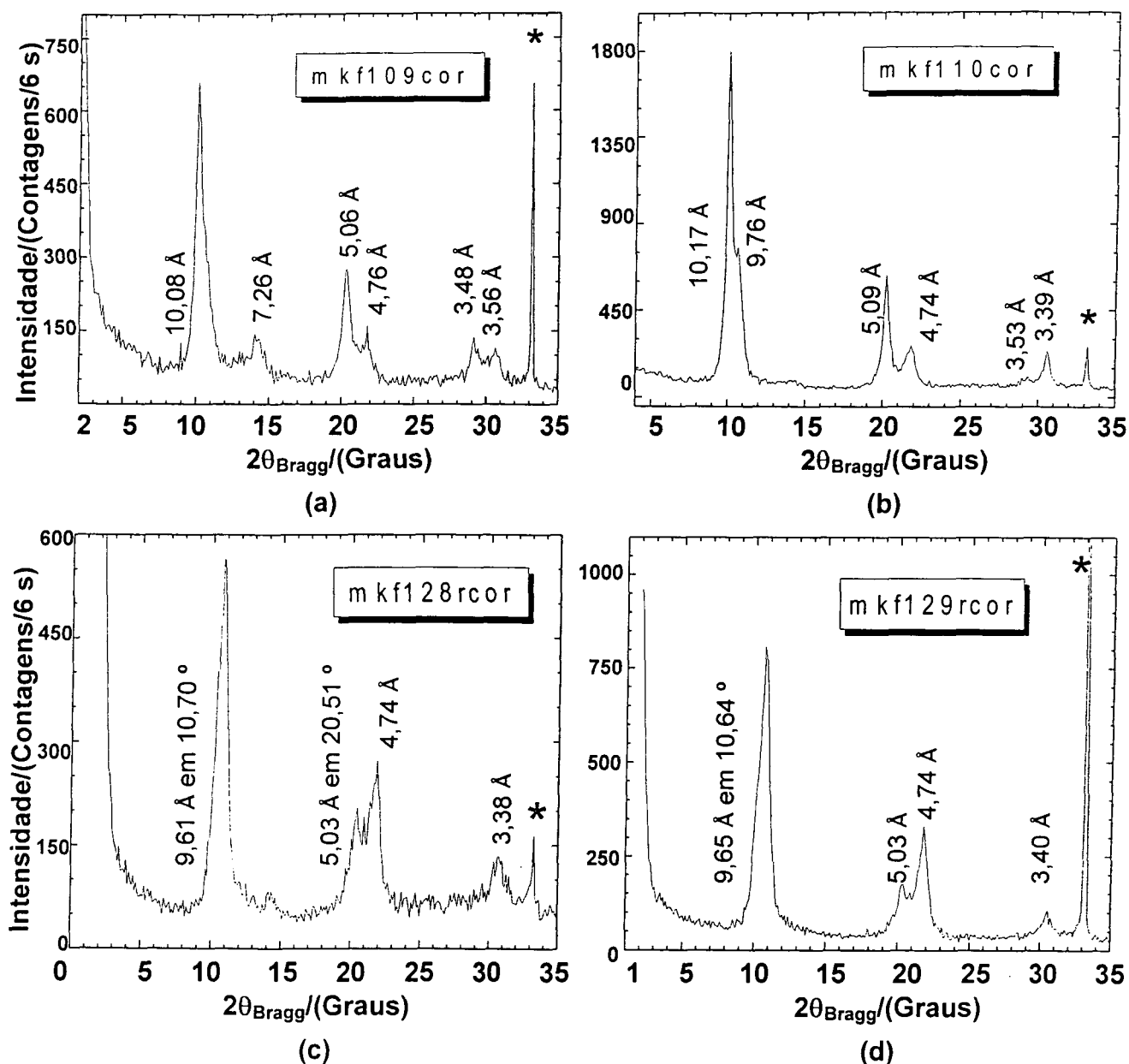


Figura 44 – Difratogramas das amostras resultantes da razão 0,08:1 em massa do D-[Co^{III}(en)₃]I₃·3H₂O e Nabirn6, respectivamente: (a) **mkf109cor** contendo a mistura propriamente dita; (b) **mkf110cor** é o próprio mkf109 lavado com água destilada; (c) **mkf128rcor** é o mkf109 após 13 dias em contato com a solução-mãe; (d) **mkf129rcor** é o mkf128 lavado com água destilada. Onde rcor significa que o difratograma foi feito e corrigido duas vezes, para se ter maior confiabilidade na correção com seu pico de Si.

IV.3.2.2 – Caracterização por espectrometria de infravermelho médio

A região de “impressão digital” da matriz é de destaque nos espectros de FTIR dos compostos obtidos, $\{<Co>,Na\}birn$, neste caso, na **Figura 45(a-c)**, sendo característico do óxido de manganês com fase do tipo birnessita, as bandas localizadas em $450 - 750\text{ cm}^{-1}$ como vibrações de estiramento da ligação dos átomos manganês-oxigênio (Mn – O) desta estrutura de birnessita de sódio. Há vibrações como δ de ligação - OH da água em 1642 cm^{-1} ^[67]. Tanto no espectro da matriz (**Figura 45(a)**) quanto no espectro do $\{<Co>,Na\}birn$, verifica-se estas bandas citadas, na **Figura 45(a-c)**. Observa-se também que no espectro do composto 0,08:1, na **Figura 45(a,c)**, há bandas características atribuídas ao complexo de cobalto, sendo elas também apresentadas na **Tabela 7**, onde abaixo de 580 cm^{-1} (**Figura 45(b,c)**) fica difícil visualizar o estiramento ν (Co – N)^[73,74] do cátion complexo convidado, contudo são mais visíveis as bandas de $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ (**Figura 45(a)**) do complexo na $\{<Co>,Na\}birn$, podendo ter havido deslocamentos. Porém, estas bandas ainda são mais intensas para a amostra $\{<Co>,Na\}birn$ 0,08:1 do que para a $\{<Co>,Na\}birn$ 0,23:1. Isto é percebido através da faixa circulada nos espectros de maior interesse (espectros da $\{<Co>,Na\}birn$ 0,23:1 e 0,08:1), **Figuras 45(a) e 46(a,b)**.

A banda em 3200 LF (estiramento simétrico N – H)^[77] também confirma que o cátion complexo de cobalto(III) com ligantes etilenodiamina está presente na estrutura dos novos compostos de intercalação (espectros da $\{<Co>,Na\}birn$ 0,23:1 e 0,08:1, **Figura 45(a)**).

Nas **Figuras 45(b,c)**, a banda em 640 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico Mn-O com íons sódio interlamelares da matriz permanece inalterada, visível no espectro do composto 0,08:1, enquanto que não existe para o composto 0,23:1. A banda em 649 cm^{-1} poderia ser atribuída a um deslocamento^[58,82] relacionado à expansão do espaçamento interplanar basal para quase 10 Å (conforme observado por difração de raios-X) com íons $[Co^{III}(en)_3]^{3+}$

indicando o estiramento Mn – O com estes cátions intercalados. A banda em 618 cm^{-1} do estiramento simétrico Co – N é mais efetiva na $\{\text{Co}\}$ birn, em especial 0,08:1 (Figura 45(c)). As bandas em 618 e 580 cm^{-1} do estiramento Co – N^[73,74] do complexo são ambas visíveis apenas no composto 0,08:1, e devido a este último aparentar uma intercalação mais completa, ele foi o composto selecionado para ser submetido ao XPS. A banda em 669 cm^{-1} pode ser ou de ruído do equipamento ou de gás carbônico do ar^[71]. Não se considerou a banda aguda e forte em 1385 cm^{-1} por ser contaminante nitrato^[71].

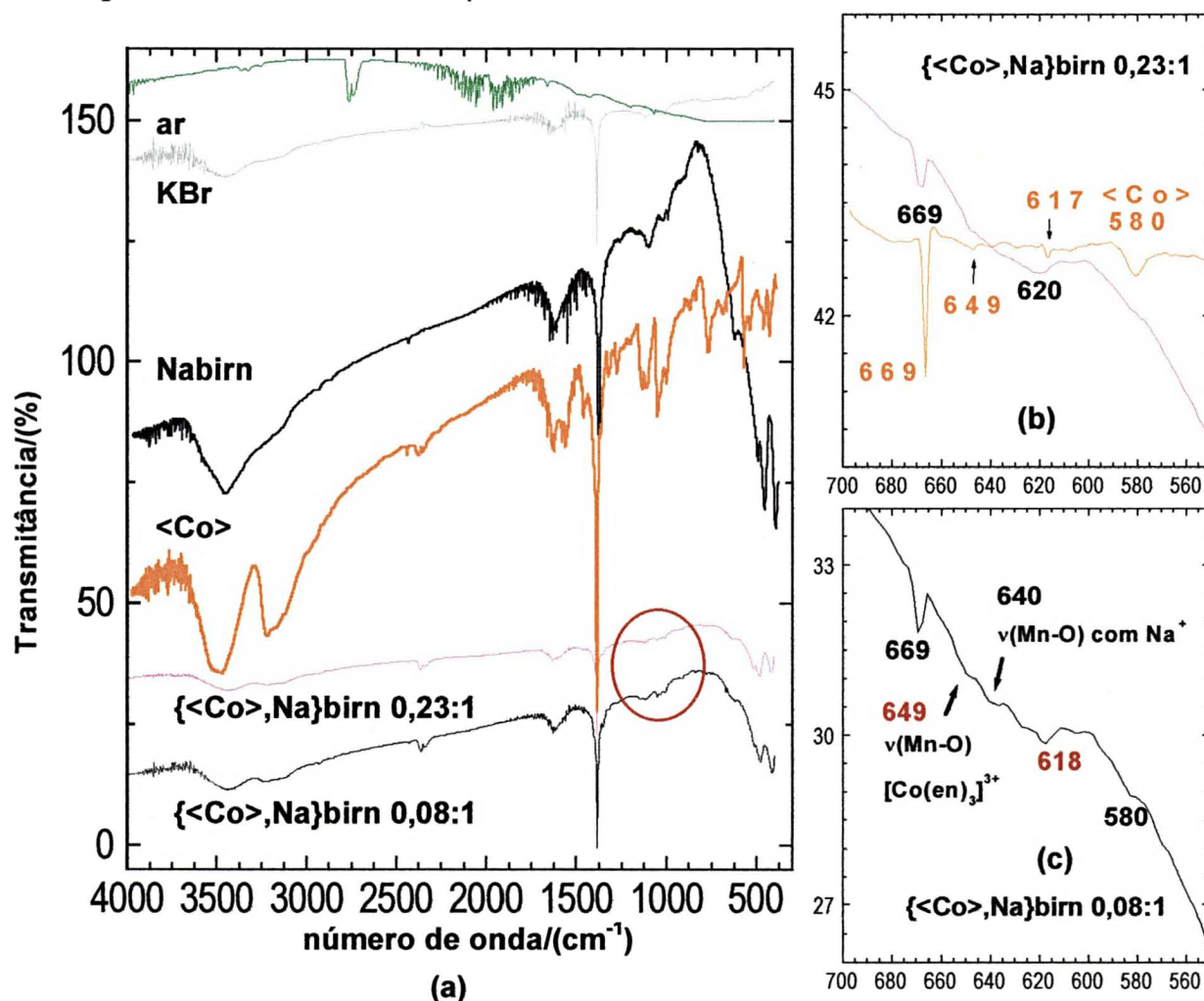


Figura 45 – Espectro de infravermelho médio para visualização das prováveis modificações nos estiramentos da $\{\text{Co},\text{Na}\}$ birn, nas proporções dos precursores apresentadas (a). À direita (b,c), há detalhes ampliados.

Tabela 7 – Atribuição das bandas características do composto {<Co>,Na}birn

Número de onda/(cm ⁻¹)		Tentativa de atribuição
Composto sintetizado	Complexo e matriz da literatura	
3437 o	3430 o ^[67]	v (OH) na água intercalada circunvizinha aos cátions intercalados
3315 LM	3310 ^[67]	v (OH) na água intercalada
3200 LF	3154 ^[77]	v _{simétrica} (N – H)
1222 Lf	1224 f ^[73,74]	γ (CH ₂) no complexo convidado
1188 o	1172 mf ^[73,74]	γ (CH ₂) no complexo convidado
1162 aM	1166 F ^[73,74]	w (NH ₂) no complexo convidado
1154 aM	1159 M ^[73,74]	w (NH ₂) no complexo convidado
	1153 ^[67]	δ (Mn ³⁺ - OH _{H2O} interlamelar) na matriz
1120 aM	1114 M ^[73,74]	v (C – N) no complexo convidado
1056 aF	1052 mF ^[73,74]	v (C – N) no complexo convidado
1005 af	1008 mf ^[73,74]	v (C – N) no complexo convidado
669 aM	900-650 LM ^[71,72]	poderia δ ^[71,72] ou ω ^[82] (NH ₂)
618 o		v (Co – N)
580 Lf	576 M ^[73,74]	v (Co – N) no complexo convidado
532 af	530 f ^[73,74]	v (Co – N) no complexo convidado
837 af	-	também na matriz pura
750 – 450 M	750 – 450 ^[67]	v (Mn – O) na matriz

Características das bandas: a = aguda, L = larga, F = forte, M = média, f = fraca, mF = muito forte, mf = muito fraca, o = ombro. Características das vibrações: δ = deformação, ν = estiramento, W = balanço (*wagging*, vibração *bending* fora do plano do grupo NH_2 ou CH_2), γ = contorção (*twisting*), ρ = balanço do tipo *rocking* (vibração *bending* no plano, também uma espécie de deformação).

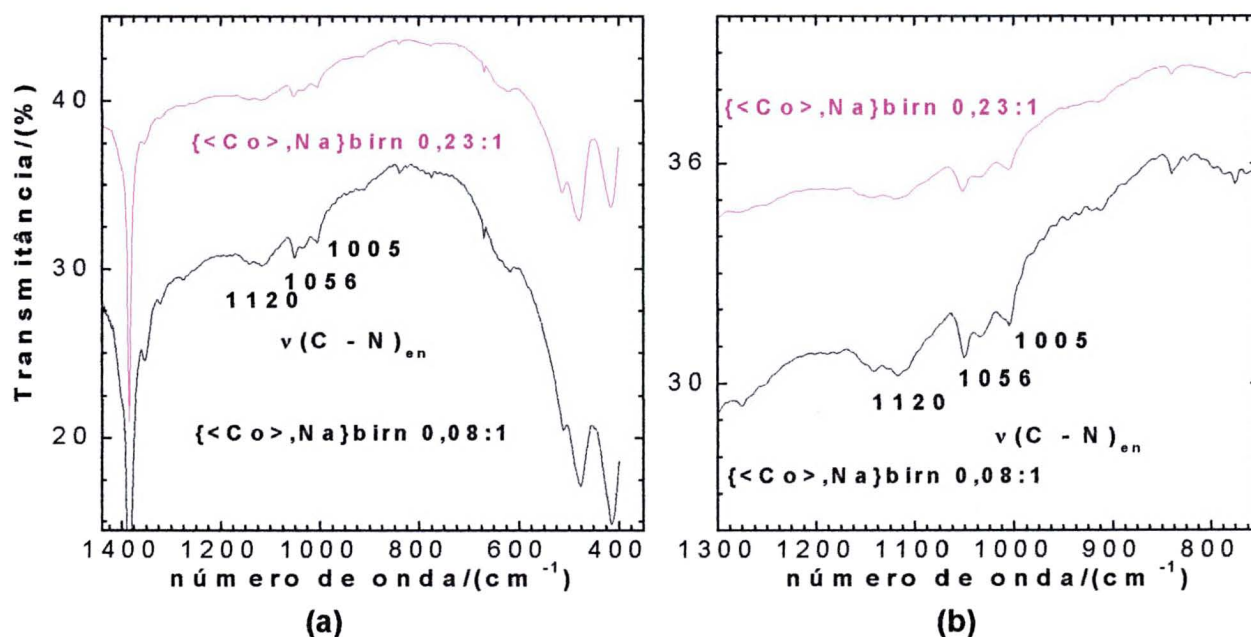


Figura 46 – Espectro de FTIR dos compostos de intercalação $\{<Co>,Na\}birn$ obtidos, com ampliação na região com $\nu(C-N)$ do ligante tris(etilenodiamina) (a), e o mesmo espectro ampliado, com transmitância arbitrária.

Características das bandas: **a** = aguda, **L** = larga, **F** = forte, **M** = média, **f** = fraca, **mF** = muito forte, **mf** = muito fraca, **o** = ombro. Características das vibrações: δ = deformação, ν = estiramento, **W** = balanço (*wagging*, vibração *bending* fora do plano do grupo NH_2 ou CH_2), γ = contorção (*twisting*), ρ = balanço do tipo *rocking* (vibração *bending* no plano, também uma espécie de deformação).

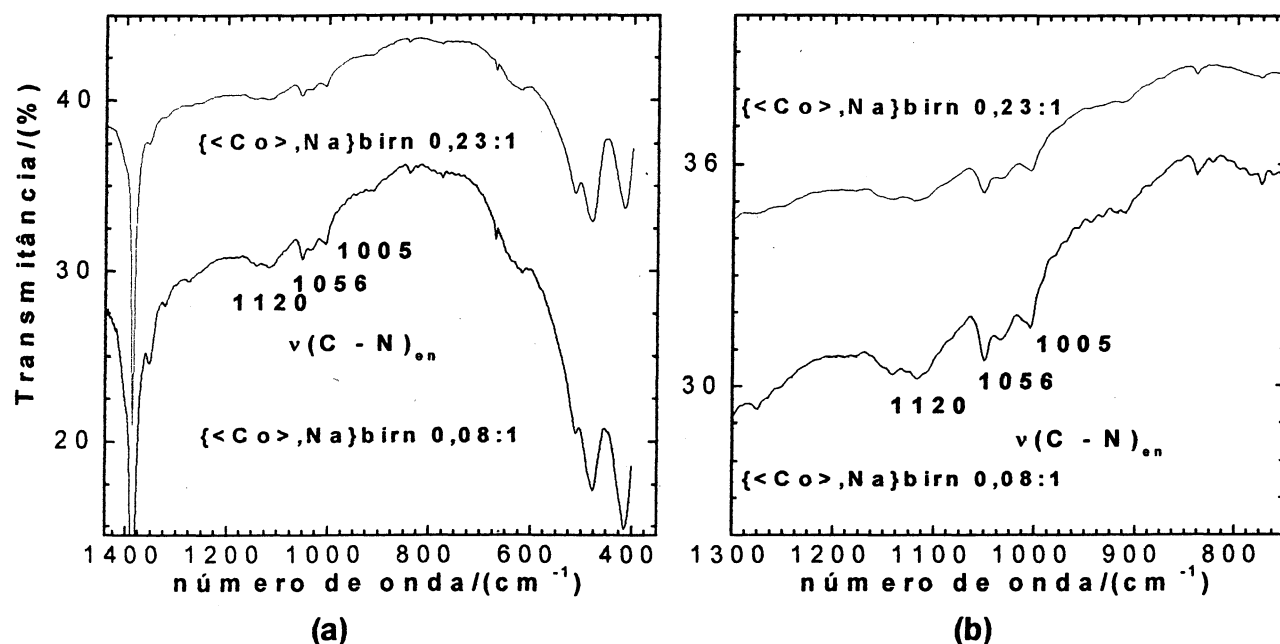


Figura 46 – Espectro de FTIR dos compostos de intercalação $\{\text{Co}, \text{Na}\}\text{birn}$ obtidos, com ampliação na região com $\nu(\text{C} - \text{N})$ do ligante tris(etilenodiamina) (a), e o mesmo espectro ampliado, com transmitância arbitrária.

IV.3.3 – Caracterização por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Através das medidas de XPS (Figuras 47(a-f) a 49(b,c)), o cátion intercalado tris(etilenodiamina)cobalto(III) na birnessita de sódio apresentou os picos característicos aos seus constituintes sendo: C(1s), N(1s), O(1s), Mn(2p_{3/2}), Co(2p_{3/2}) e Na(1s) na região de 288,4 eV, 398 eV, 529,2 eV, 640,9 eV, 780,1 eV e 1072,4 eV, como energia de ligação eletrônica (EL), respectivamente. As respectivas concentrações do elemento versus Mn 2p_{3/2} (isto é, razão das porcentagens do elemento investigado/Mn 2p_{3/2}), conforme a integração da área abaixo dos picos da amostra desbastada por 10 min e 30 min com íons argônio, com os cálculos dos picos resolvidos separados, (não em relação a todos os elementos) forneceram a seguinte estequiometria ao composto de intercalação com fórmula $\{[Co_{\square}((H_yN_{\square/2})_2C_{\square/3}H_y)_3]_{x'}, Na_{x'}\}\{Mn^{(IV)}_{1-x}Mn^{(III)}_xO_2\}$: $Co_{0,019}C_{0,056}N_{0,123}Na_{0,068}MnO_2$ ou $Co_{0,019}C_{0,056}N_{0,123}Na_{0,068}\{Mn^{(IV)}_{0,875}Mn^{(III)}_{0,125}O_2\}$ com 10 min e $Co_{0,035}C_{0,033}N_{0,042}Na_{0,054}MnO_2$ ou $Co_{0,035}C_{0,033}N_{0,042}Na_{0,054}\{Mn^{(IV)}_{0,838}Mn^{(III)}_{0,162}O_2\}$ ♣ com 30 min de desbaste ($x = x' + x''$).

Picos pouco intensos dos elementos Na 1s (Figuras 47(a,b) e 48(c,d)) e Co (Figuras 47(a,b) e 49(b,c)) foram detectados (sem desbaste não foi possível de analisar Co), mas se deve considerar que, nas reações iniciais, o cátion com cobalto estava em quantidades bem menores do que a própria matriz com íons sódio.

Houve considerável troca-iônica nesta intercalação. O número de oxigênios, ao contrário do fornecido pela (Figura 47(e,f)), foi assumido da fórmula geral^[58], pois é comum o equipamento de XPS detectar o oxigênio do ar. Estas figuras foram ilustrativas e qualitativas para esta técnica que detecta facilmente qualquer O 1s e C1s (Figura 47(c,d)) com todo tipo de procedência, até mesmo indesejável como possíveis contaminações.

♣ Por exemplo, $\%Mn^{III}/\%Mn^{IV} = x/(1-x) = (Pico\ 2p_{3/2})/(100 - Pico\ 2p_{3/2}) = 0,162\ Mn^{III}$ (o valor de Mn^{IV} será a diferença: $1 - 0,162 = 0,838$, lembrando-se do item IV.1.1, que mostra a fórmula geral da matriz^[58] $Mn^{IV}_{1-x}Mn^{III}_xO_2$, e do item IV.2.3.1.3, a quantidade de Mn(IV) pode ser calculada, sem mesmo se utilizar o pico do Mn2p_{1/2} presente no espectro, ou nem mesmo se deconvoluir as duas curvas acopladas, não visíveis nos espectros obtidos, de Mn(III) e Mn(IV) em um único pico, o do Mn2p_{3/2} (evitando-se a baixa precisão de $\pm 0,8$ eV comentada anteriormente, no item IV.1.4).

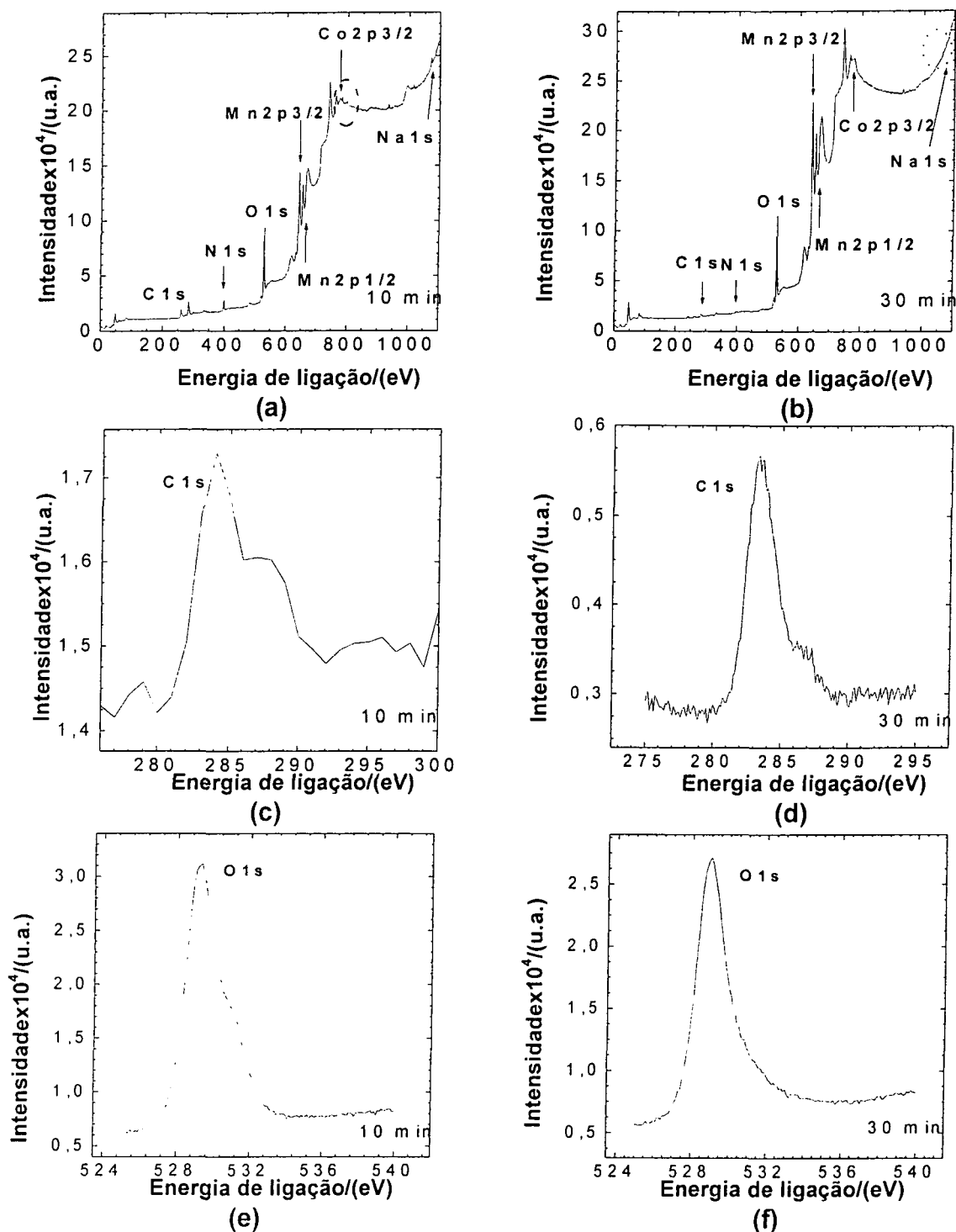


Figura 47 – Espectros de XPS da birnessita de tris(etileno)diaminacobalto(III): *survey* (a) com desbaste por 10 min e (b) 30 min; picos do C1s (c) isolado do *survey* de 10 min; (d) resolvido com desbaste por 30 min; picos resolvidos do O1s da amostra desbastada (e) por 10 min e (f) 30 min.

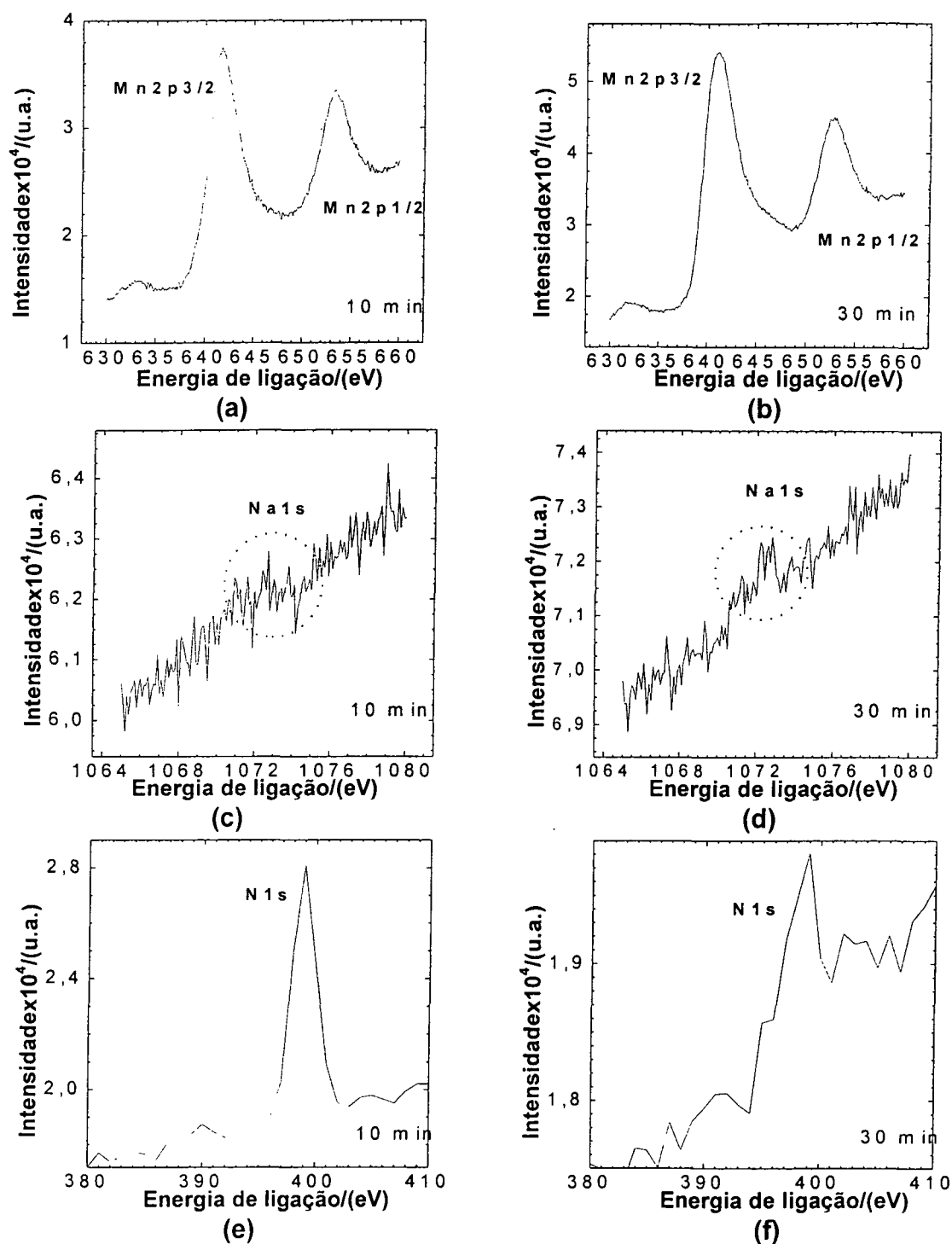


Figura 48 – Espectros de XPS da birnessita de tris(etileno)diaminacobalto(III): picos resolvidos do Mn 2p_{3/2} e Mn 2p_{1/2} (a) com desbaste por 10 min e (b) 30 min; picos resolvidos do Na 1s (c) com desbaste por 10 min e (d) 30 min; picos do N1s isolados do survey (e) de 10 min e (f) 30 min.

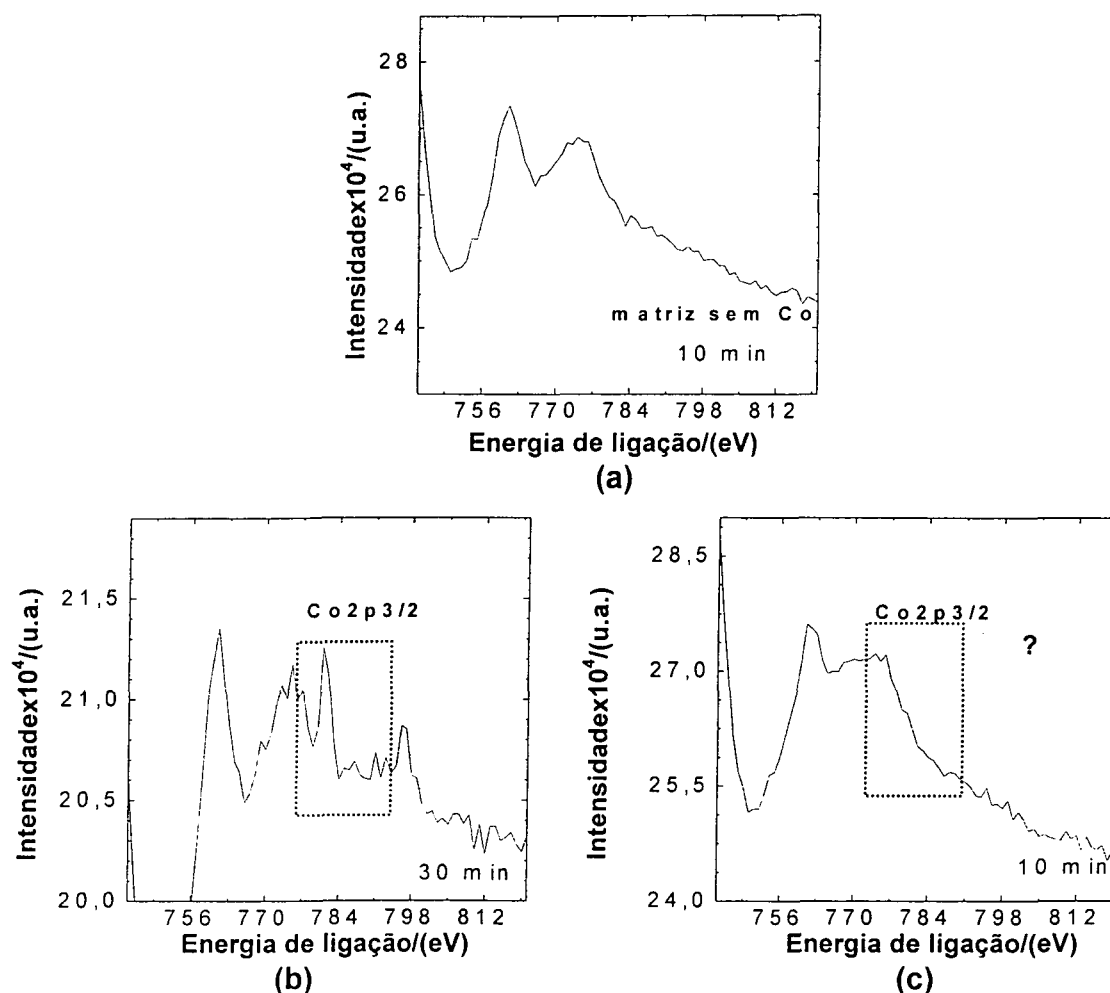


Figura 49 – Comparação entre espectros de XPS sobre: (a) não existência do pico do Co 2p_{3/2} na matriz Nabir6 pura; picos isolados do Co 2p_{3/2} na amostra de birnessita de tris(etileno)diaminacobalto(III) desbastada (b) por 30 min e (c) 10 min.

A **Figura 49(c)** pode não corresponder às porcentagens obtidas que forneceram a estequiometria por desgaste da amostra durante 10 min. Esta figura é meramente ilustrativa, pois os cálculos não foram feitos somente pelos picos vistos no *survey* ou dele isolados e sim dos picos resolvidos. O gráfico que forneceu a estequiometria encontrada, com picos resolvidos numa pequena faixa de EL, não está apresentado aqui (motivo: foram apagados do banco de dados no laboratório do XPS, que somente continha a integração da área). Contudo, as **Figuras 49(a,b)** mostram que o pico do Co 2p_{3/2}, que não estava

presente na matriz pura Nabir_n6, foram declarantes da eficiência/efetividade da reação de intercalação que originou o composto {<Co>}bir_n, ou {<Co>,Na}bir_n para o caso da detecção de íons sódio restantes nas estequiometrias obtidas por XPS.

IV.3.4 – Caracterização por análise térmica (TG/DSC)

A {<Co>,Na}bir_n apresentou, conforme **Figura 50**, picos exotérmicos centrados em 255 °C e 321 °C (sendo este último de temperatura semelhante ao TG/DSC da {HeA}bir_n, mas com um fluxo de calor maior, cerca de 2.(1,17) μV mg⁻¹ em contraste a cerca de 2,17 μV mg⁻¹ da {HeA}bir_n, com grande perda de massa nesta temperatura para a {<Co>,Na}bir_n), além de picos endotérmicos em 58 °C, 445 °C e 873 °C, semelhantes ao TG/DSC da matriz comentado (**Figura 25**). Observa-se intensidade do fluxo de calor grande para uma faixa de temperatura pequena quando se compara com a matriz pura, que somente apresenta eventos endotérmicos.

O pico exotérmico pode ser atribuído à queima de matéria orgânica, justificada pelo carbono 1s medido por XPS e da própria cadeia carbônica dos ligantes no cátion complexo convidado.

Recentemente^[77] complexos de cobalto exceto com ligante etilenodiamina também mostraram ganhos de massa, em torno de 400 °C, referentes à oxidação da ligação Mn – O na matriz, entretanto, este pico endotérmico foi deslocado para uma temperatura maior, acima de 615 °C, devido à estabilização por pilarização dos íons complexos de cobalto(III) no espaço interlamelar^[77], porém não há qualquer pico nesta região (**Figura 50**) resultante do deslocamento comentado que possa assim ser justificado, pois o pico endotérmico mais próximo seria o de 873 °C, mas que já pertencia à matriz Nabir_n6. Assim, provavelmente não se observa a pilarização na {<Co>,Na}bir_n sintetizada (fenômenos como os de

pilarização ocorrem quando são formados óxidos de cobalto junto com a mudança de coordenação do manganês, gerando também as “paredes” de estruturas túneis, com diferentes rearranjos). Pode-se atribuir que nenhum pico endotérmico proveniente deste tipo de justificativa foi observado devido ao fato do complexo ter sido intercalado em quantidade bem pequena: 0,035 mol de íons Co^{3+} , por exemplo, do item IV.3.3, que trata da estequiometria obtida.

Na curva de TG, **Figura 50** observa-se uma perda de massa inicial de 14,02% na faixa de 38 – 280 °C, perda de 6,02% na faixa de 280 – 400 °C, ganho de 5,64% de 400 – 700 °C (devido à oxidação do Mn(III) a Mn(IV) com rearranjo de oxigênio na estrutura se tornando do tipo túnel como as fases holandita, romanequita, etc.) e outra perda de 2,16% na faixa de 700 – 1000 °C. A massa inicial da amostra foi 10,63 mg e seu resíduo foi submetido à difração de raios-X para análise (**Apêndice C**), onde uma mistura de no mínimo três fases pode ter sido formada.

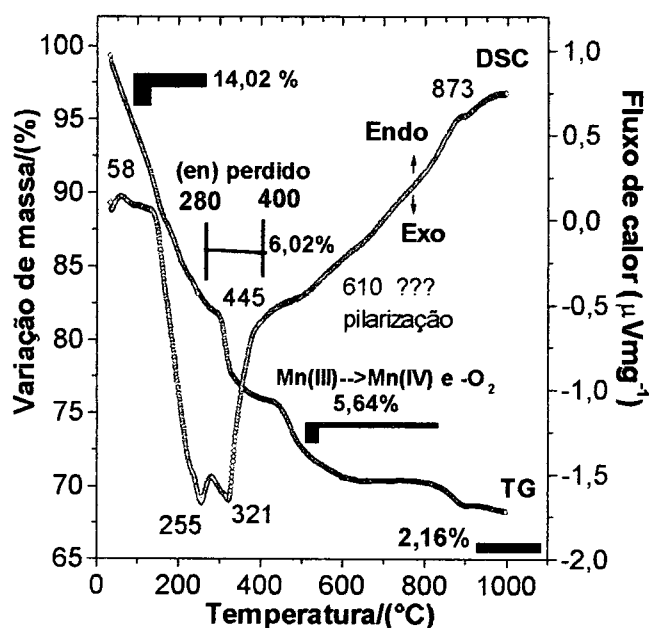


Figura 50 – Medidas de TG/DSC do $\{\text{Co}, \text{Na}\}\text{bim}$.

pilarização ocorrem quando são formados óxidos de cobalto junto com a mudança de coordenação do manganês, gerando também as “paredes” de estruturas túneis, com diferentes rearranjos). Pode-se atribuir que nenhum pico endotérmico proveniente deste tipo de justificativa foi observado devido ao fato do complexo ter sido intercalado em quantidade bem pequena: 0,035 mol de íons Co^{3+} , por exemplo, do item IV.3.3, que trata da estequiometria obtida.

Na curva de TG, **Figura 50** observa-se uma perda de massa inicial de 14,02% na faixa de 38 – 280 °C, perda de 6,02% na faixa de 280 – 400 °C, ganho de 5,64% de 400 – 700 °C (devido à oxidação do Mn(III) a Mn(IV) com rearranjo de oxigênio na estrutura se tomando do tipo túnel como as fases holandita, romanequita, etc.) e outra perda de 2,16% na faixa de 700 – 1000 °C. A massa inicial da amostra foi 10,63 mg e seu resíduo foi submetido à difração de raios-X para análise (**Apêndice C**), onde uma mistura de no mínimo três fases pode ter sido formada.

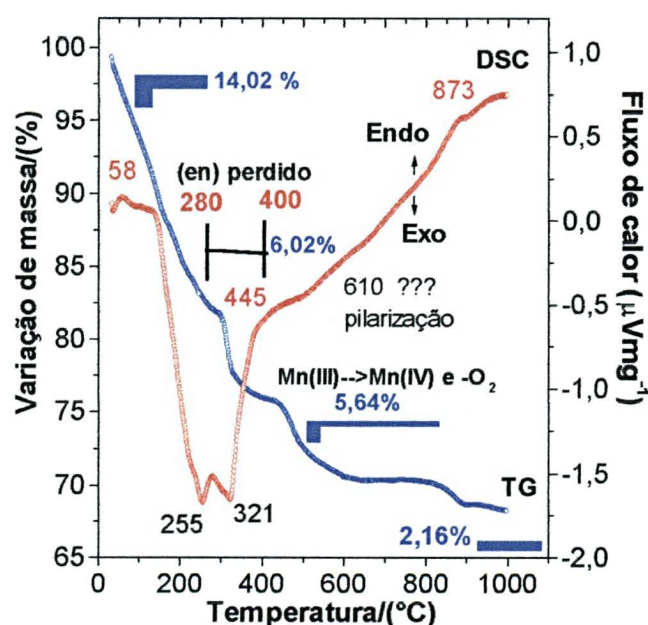


Figura 50 – Medidas de TG/DSC do $\{\text{Co}\}, \text{Na}\}$ bim.

V – Conclusões

Todo o trabalho de investigação sobre as propriedades do óxido de manganês sintetizado foi bem extensivo devido em parte a ensaios não promissores com moléculas grandes, razão pela qual se decidiu posteriormente por sínteses com espécies menores. Porém o sucesso de intercalação nesta matriz hospedeira do tipo birnessita foram evidentes com o íon hexilamínio e com o cátion D-complexo de cobalto(III), $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{3+}$.

Os compostos de intercalação com complexos fizeram parte da nova proposta de se obter precursores para se sintetizar a partir deles, possíveis óxidos mistos, por calcinação, com finalidades de se aperfeiçoar baterias recarregáveis e outros dispositivos eletroquímicos, ou similares. O primeiro intercalado com o cátion hexilamínio pode ser adotado como mais um precursor para se tentar intercalar espécies convidadas maiores, sejam elas fármacos, polímeros, ou monômeros (anilina, pirrol, etc.), devido ao seu grande espaçamento interlamelar (cerca de 17 Å, em comparação aos das matrizes hospedeiras precursoras, 10 Å e 7,2 Å, buserita de cálcio e birnessita de sódio, respectivamente), indicam grandes probabilidades de ocorrer intercalação.

Contudo, conseguiu-se provar que a intercalação de espécies maiores que cátions metálicos é possível. Estes compostos obtidos podem ser precursores de derivados envolvendo espécies de polímeros convidados, mas devem ser tratados antes da reação de intercalação^[1,67,75].

Este período de investigações permitiu a síntese de novos compostos direcionados a terem a função de assumir a posição de novos precursores para a obtenção de novos materiais de grande espaçamento interlamelar (HeAbirn) ou de novas propriedades (<Co>birn).

Uma proposta promissora para o futuro das investigações com óxidos de manganês seria a de se esfoliar os cristais lamelares com o auxílio do banho de ultrassom para intercalar

espécies maiores, expandindo-se o espaçamento interplanar basal da matriz e depois reempilhando-se assim as monolamelas após adsorção de espécies solúveis de interesse.

A finalidade disto pode ser, por exemplo, a intercalação de fármacos de grande massa molar, que assim poderiam sofrer uma espécie de encapsulamento, sendo liberados localmente.

Outra possibilidade envolve a utilização dos nanocompósitos (compostos de intercalação) no reforço de polímeros e produção de materiais especiais como: dispositivos ópticos e magnéticos com propriedades anisotrópicas, sensores químicos, sistemas magnéticos, quimioluminescentes, com transferência de elétrons, eletrocatalise, eletrocromismo, entre outros^[57].

Medidas de EXAFS e XANES, entre outras, podem esclarecer as estruturas obtidas para uma melhor compreensão dos sistemas estudados com óxidos de manganês, ambientalmente seguros.

A intercalação do cátion hexilamínio gerando $d = 17,38 \text{ \AA}$ serviu como modelo para se compreender melhor o sistema de interesse no caso da necessidade de grandes expansões.

A intercalação de cátions complexos, visando a obtenção de sistemas mistos do tipo $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}(\text{Ni})_y\text{O}_2$ por calcinação é bastante promissora já que existe uma grande dificuldade de se produzir compostos deste tipo via métodos tradicionais de reações no estado sólido. Sistemas mistos são desejáveis para aplicações em eletrodos de bateria com capacidade de estocar altas densidades de energia. Temperaturas de calcinação deverão ser cuidadosamente investigadas no sentido de produzir fases puras para futuros estudos de comportamento eletroquímico, em meio não aquoso.

A intercalação de cátions derivados de aminas de cadeia longa poderia permitir o estudo de adsolubilização de espécies de interesse ambiental. O mecanismo se baseia na

formação de uma camada hidrofóbica entre as lamelas que poderia seletivamente remover espécies de polaridade semelhante, de efluentes industriais contaminados, por exemplo.

Alguns autores de geoquímica assim concordam que o futuro dos profissionais que tratam de óxidos de manganês também será bem promissor, em virtude da grande variedade de fases que compreendem estes compostos minerais ou sintéticos com propriedades que exigem uma infinidade de estudos detalhados^[78].

VI - Referências Bibliográficas

- [1] LIU, Z-H.; OOI, K.; KANOH, H.; TANG, W-P.; TOMIDA, T.; Swelling and Delamination Behaviors of Birnessite-Type Manganese Oxide by Intercalation of Tetraalkylammonium Ions, **Langmuir**: 2000, 16, p. 4154 – 4164;
- [2] WHITTINGHAM, M.S.; ZAVALIJ, P.Y.; Manganese dioxides as cathodes for lithium rechargeable cells: the stability challenge, **Solid State Ionics**: 2000, 131, p.109-115;
- [3] WHITTINGHAM, M.S.; **Science**: 1976, 192, p. 1126;
- [4] MITZUSHIMA, K.; JONES, P.C.; WISEMAN, P.J.; GOODENOUGH, J.B.; **Mat. Res. Bull.**: 1980, 17, p. 785;
- [5] THACKERAY, M.M.; **Prog. Solid State Chem.**: 1997, 25, p. 1;
- [6] TARASCON, J.-M.; AND EDITOR; **Solid State Ionics**: 1994, p. 69;
- [7] LEROUX, F.; GUYOMARD, D.; PIFFARD, Y.; **Solid State Ionics**: 1995, 80, p. 299 - 307;
- [8] CHEN, R.; ZAVALIJ, P.; WHITTINGHAM, M.S.; **Chem. Mater.**: 1996, 8, p. 1275;
- [9] CHEN, R.; CHIRAYIL, T.; WHITTINGHAM, M.S.; Proceedings of the 10th International Symposium on Solid State Ionics, Singapore, December 1995, **Solid State Ionics**: 1996, 86-88, p.1;
- [10] CHEN, R.; WHITTINGHAM, M.S.; **J. Electrochem. Soc.**: 1997, 144, p. L64;
- [11] CHEN, R.; WHITTINGHAM, M.S.; Proc. Annual Automotive Technology Development Customers Coordination Meeting, DOE-OTT: Dearborn, MI, Oct., 1997, p. 27-30; III, 1997, p. 301;

- [12] WHITTINGHAM, M.S.; CHEN, R.; CHIRAYIL, T.; ZAVALIJ, P.; **Electrochem. Soc. Proc.**: 1996, 96-5, p. 76;
- [13] ARMSTRONG, A. R.; BRUCE, P.G.; **Nature**: 1996, 381, p. 499;
- [14] CAPITAINE, F.; GRAVEREAU, P.; DELMAS, C.; **Solid State Ionics**: 1996, 89, p. 197;
- [15] DELMAS, C.; CAPITAINE, F.; Abstracts 8th Int. Meeting Lithium Batteries: 1996, 8, p. 470;
- [16] BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J.P.; CHACHET, C.; BODE, M.; YU, L.T.; **Electrochim. Acta**: 1995, 40, p. 785;
- [17] BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J.P.; BAFFIER, N.J.; **Solid State Chem.**: 1995, 120, p. 70;
- [18] PEREIRA-RAMOS, J.P.; BADDOUR, R.; BACH, S.; BAFFIER, N. J.; **Solid State Ionics**: 1992, 53-56, p. 701;
- [19] SCHÖLLHORN, R.; **Chem. Mater.**: 1996, 8, p. 1747;
- [20] BARRER, R.M.; Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press: London, 1978, p. 407;
- [21] CLEARFIELD, A.; Ed. **Inorganic Ion Exchange Materials**, CRC Press: Boca Raton, FL:1982;
- [22] NORRISH, K.; **Discuss. Faraday Soc.**: 1954, 18, p. 120;
- [23] ZHANG, F.; LOW, P.F.; ROTH, C.B.; **J. Colloid Interface Sci.**: 1995, 173, p. 34.
- [24] LERF, A.; SCHÖLLHORN, R.; **Inorg. Chem.**: 1977, 16, p. 2950;

- [25] SASAKI, T.; KOMATSU, Y.; FUJIKI, Y.; **Chem. Mater.**: 1992, 4, p. 894;
- [26] RAVEAU, B.; **Rev. Chim. Mineral.**: 1984, 21, p. 391;
- [27] GILLERY, F.H.; **Am. Mineral.**: 1959, 44, p. 806;
- [28] LEVY, R.; SHAINBERG, I.; **Clay Clay Miner.**: 1972, 20, p. 37;
- [29] CASES, J.M.; BELEND, I.; BESSON, G.; FRANÇOIS, M.; URIOT, J.P.; THOMAS, F.; POIRIER, J.E.; **Langmuir**: 1992, 8, p. 2730;
- [30] KITTAKA, S.; UCHIDA, N.; KIHARA, T.; SUETSUGI, T.; SASAKI, T.; **Langmuir**: 1992, 8, p. 245;
- [31] LUO, J. SUIB, S.L.; **Chem. Commun.**: 1997, p. 1031;
- [32] TIAN, Z.R.; TONG, W.; WANG, J.Y.; DUAN, N.G.; KRISHMAN, V.; SUIB, S.L.; **Science**: 1997, 276, p. 926;
- [33] RESSLER, T.; BROCK, S.L.; WONG, J.; SUIB, S.L.; **J. Phys. Chem.**: 1999, 103, p. 6407;
- [34] BROCK, S.L.; SANABRIA, M.; SUIB, S.L.; URBAN, V.; **J. Phys. Chem. B**: 1999, 103, p. 7416;
- [35] PARIDA, K.M.; KANUNGO, S.B.; SANT, B.R.; **Electrochimica Acta**: 1981, 26, p. 435;
- [36] FENG, Q.; YANAGISAWA, K.; YAMASAKI, N.; **J. Ceramic Soc. Jpn.**: 1996, 104, p. 897;

- [37] KOMABA, S.; KUMAGAI, N.; CHIBA, S.; Synthesis of layered MnO_2 by calcination of KMnO_4 for rechargeable lithium battery cathode, **Electrochimica Acta**: 2000, 46, p. 31-37;
- [38] PRIETO, O.; DEL ARCO, M.; RIVES, V.; Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites, **Thermochimica Acta**: 2003, 401, p.95–109;
- [39] FENG, Q.; KANO, H.; MIYAI, Y.; OOI, K.; Metal Ion Extraction/Insertion Reactions with Todorokite-Type Manganese Oxide in the Aqueous Phase; **Chem. Mater.**: 1995, 7, p. 1722-1727;
- [40] OOI, K.; MIYAI, Y.; KATO, S.; **Solvent Extr. Ion Exch.**: 1987, 5, p. 561;
- [41] OOI, K.; MIYAI, Y.; KATO, S.; MAEDA, H.; ABE, M.; **Bull. Chem. Soc. Jpn.**: 1988, 61, p. 407;
- [42] MIYAI, Y.; OOI, K.; KATO, S.; **J. Colloid Interface Sci.**: 1989, 130, p. 5251;
- [43] OOI, K.; MIYAI, Y.; KATO, S.; MAEDA, H.; ABE, M.; **Langmuir**: 1989, 5, p. 150;
- [44] OOI, K.; MIYAI, Y.; SAKAKIHARA, J.; **Langmuir**: 1991, 7, p. 1167;
- [45] FENG, Q.; OOI, K.; MIYAI, Y.; KANO, H.; **Langmuir**: 1992, 8, p. 1861;
- [46] FENG, Q.; OOI, K.; MIYAI, Y.; KANO, H.; **Chem. Mater.**: 1993, 5, p. 311;
- [47] LIU, Y.F.; FENG, Q.; OOI, K.; **J. Colloid Interface Sci.**: 1994, 163, p. 130;
- [48] FENG, Q.; KANO, H.; MIYAI, Y.; OOI, K.; **Chem. Mater.**, in press;
- [49] FENG, Q.; YANAGISAWA, K.; YAMASAKI, N.; Synthesis of birnessite-type potassium manganese oxide, **Journal of Materials Science Letters**: 1997, 16, p. 110-112;

- [50] BOSTICK, B.C.; KOSCHINSKY, A.; HALBACH, P.; FENDORF, S.; KUHN, T.; Enrichment of Mo in hydrothermal Mn precipitates: possible Mo sources, formation process and phase associations, **Chemical Geology**: 2003, 199, p.29– 43;
- [51] KUMA, K.; USUI, A.; PAPLAWSKY, W.; GEDULIN, B.; ARRHENIUS, G.; Crystal structures of synthetic 7 Å and 10 Å manganates substituted by mono - and divalent cations, **Mineralogical Magazine**: september 1994, vol. 58, p. 425 – 447;
- [52] POST, J.E.; VEBLEN, D.R.; **Am. Mineral.**: 1990, 75, p. 477;
- [53] OMOMO, Y.; SASAKI, T.; WATANABE, M.; Preparation of protonic layered manganates and their intercalation behavior, **Solid State Ionics**: 2002, 8734. p. xxx-xxx (article in press);
- [54] CHING, S.; KATARZYNA, S.; KRUKOWSKA; SUIB, S.L.; A new synthetic route to todorokite-type manganese oxides, **Inorganica Chimica Acta**: 1999, 294, p. 123 – 132;
- [55] SUN, X.; MA, C.; ZENG, L.; WANG, Y.; LI, H.; A facile method to prepare layered manganese oxides with large interplanar spacing, **Materials Research Bulletin**: 2002, 37, p. 331 – 341;
- [56] RUIZ-MOLINA, D.; WURST, K.; HENDRICKSON, D.N.; ROVIRA, C.; VECIANA, J.; A thermally and Electrochemically Switchable Molecular Array Based on a Manganese Schiff Base Complex, **Advanced Functional Materials**: 2002, 12, No. 5, May, p. 347-351;
- [57] SUIB, S.L.; Microporous manganese oxides, **Solid State & Materials Science**: USA, 1998, 3, p. 63 – 70;
- [58] JULIEN, C.; MASSOT, M.; BADDOUR-HADJEAN, R.; FRANGER, S.; BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J.P.; Raman spectra of birnessite manganese dioxides, **Solid State Ionics**: 2003, 159, p. 345– 356;

- [59] FOSTER, A.L.; BROWN, JR., G. E.; PARKS, G. A.; X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides, **Geochimica et Cosmochimica Acta**: 2003, Vol. 67, no. 11, p. 1937–1953;
- [60] BANERJEE, D.; NESBITT, H. W.; XPS study of reductive dissolution of birnessite by H_2SeO_3 with constraint on reaction mechanism, **Am. Mineral.**: 2000, **85**, 817–825;
- [61] FENG, Q.; Transformation of manganese oxides from layered structures to tunnel structures to tunnel structures; **Chem. Commun.**: 1996, p. 1607 – 1608;
- [62] ZSAKÓ, J.; VÁRHELYI, C.S.; LIPTAY, G.; SZILÁGYI, K.; Kinetic analysis of thermogravimetric, thermal decomposition of some tris-ethylenediamine-cobalt(III) and chromium(III) complexes, **Journal of Thermal Analysis**: Romania and Budapest, 1975, vol.7, p. 41 – 51;
- [63] BROOMHEAD, J.A.; DWYER, F.P.; HOGARTH, J.W.; **Inorg. Synth.**: 6, p. 183;
- [64] FENG, Q.; KANO, H.; MIYAI, Y.; OOI, K.; **Chem. Mater.**: 1995, 7, p. 1226;
- [65] LE GOFF, P.; BAFFIER, N.; BACH, S.; PEREIRA-RAMOS, J.P.; Synthesis, ion exchange and electrochemical properties of lamellar phyllosulfates of the birnessite group, **Materials Research Bulletin**: 1996, vol. 31, no. 1, p. 63 – 75;
- [66] KATZ, M.J.; CLARKE, R.C.; NYE, W.F.; **Anal. Chem.**: 1956, 28, p. 507;
- [67] YANG, D.S.; WANG, M.K.; Syntheses and characterization of well-crystallized birnessite, **Chem. Mater.**: Taiwan, 2001, 13, p. 2589 – 2594;
- [68] CAI, J.; SUIB, S.L.; Preparation of layer structure birnessite by air oxidation: synthetic factors and framework dopant effects, **Inorganic Chemistry Communications**: 2001, 4, p.493-495;

- [69] GUIMARÃES, J.L.; CUNHA, C.J.; WYPYCH, F.; Intercalation of Hexylamine into Hydrated Kaolinite Phenylphosphonate, **Journal of Colloid and Interface Science**: 1999, 218, p.211–216;
- [70] DEAN, J.A.; **Lange's Handbook of Chemistry**, 14 ed., McGraw-Hill: New York, 1992;
- [71] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, traduzido por Ricardo Bicca de Alencastro e Roberto de Barros Faria, editora Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1979;
- [72] GORDON, A.J.; FORD, R.A.; **The Chemist's Companion, A Handbook of Practical, Data, Techniques and References**, John Wiley & Sons: New York, 1972, p.193 e 203;
- [73] KANESAKA, I.; NISHIMURA, H.; KANAMORI, K.; KAWAI, K.; ICHIMURA, K.; WATANABE, K.; The infra-red spectrum of tris(ethylenediamine)cobalt trichloride trihydrate, **Spectrochimica Acta. Part A**, 1987, 43A(6), p. 817 – 821;
- [74] RASMUSSEN, K.; Infrared and far spectra of tris(diamine)cobalt(III) coordination complexes, **Spectrochimica Acta. Part A**, 1974, 30A(9), p. 1763 –1770.;
- [75] LIU, Z.-H.; YANG, X.; MAKITA, Y.; OOI, K.; Synthesis of a new layered manganese oxide nanocomposite through a delamination/reassembling process, **Chemistry Letters**: 2002, p.680 – 681.
- [76] NAKAMOTO, K.; **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination**, fourth ed., John Wiley & Sons: New York, 1986, p.473 – 478;

- [77] LIU, Z-h; YANG, X.; OOI, K.; Intercalation of cobaltammine complex ions into layered manganese oxide, *Journal of Colloid and Interface Science*: 2003, 265, p. 115 – 120.
- [78] POST, J.E.; Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*: 1999, vol.96, p. 3447 – 3454;
- [79] ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C.L.; TIRELLI, D.; Mn_3O_4 and γ - $MnOOH$ powders, preparation, phase composition and XPS characterisation, ***Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects***: 1998, 134, p. 305 – 312;
- [80] MURRAY, J.W.; DILLARD, J.G.; GIOVANOLI, R.; MOERS, H.; STUMM, W.; Oxidation of Mn(II), initial mineralogy, oxidation state and ageing, ***Geochimica et Cosmochimica Acta***: 1985, vol.49, p. 463 – 470;
- [81] OKU, M.; HIROKAWA, K.; IKEDA, S.; ***J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.***: 1975, 7, p. 465;
- [82] COLTHUP, N.B.; DALY, L.H.; WIBERLEY, S.E.; ***Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy***, second edition, Academic Press: New York, 1975;
- [83] HEM, J. D.; LIND, C. J.; ROBERSON, C. E.; Coprecipitation and redox reactions of manganese oxides with copper and nickel, ***Geochimica et Cosmochimica Acta***: 1989, vol. 53, p. 2811 – 2822;
- [84] HEM, J. D.; LIND, C. J.; Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides, ***Geochimica et Cosmochimica Acta***: 1983, vol. 47, p. 2037 – 2046;

- [85] AMMUNDSEN, B.; PAULSEN, J.; Novel Lithium-Ion Cathode Materials Based on Layered Manganese Oxides, **Advanced Materials**: 2001, 13, no. 12-13, p. 943 – 956;
- [86] CEDER, G.; VAN DER VEN, A.; Phase diagrams of lithium transition metal oxides: investigations from first principles, **Electrochimica Acta**: 1999, 45, p. 131 – 150;
- [87] WHULLER, P.A.; BROUTY, C.; SPINAT, P.; HERPIN, P.; Etudes Structurales des Complexes Racémiques Hydratés $(\pm)\text{-Co(en)}_3\text{Cl}_3$ et $(\pm)\text{-Cr(en)}_3\text{Cl}_3$, **Acta Cryst.**: 1975, B31, p. 2069 – 2076;
- [88] Univ. Lemans: France, 2003: <http://sdpd.univ-lemans.fr/cod/> and <http://www.ccdc.cam.ac.uk/prods> (Mercury Programm - Crystal Structure Visualisation Available for free download)

Apêndice A

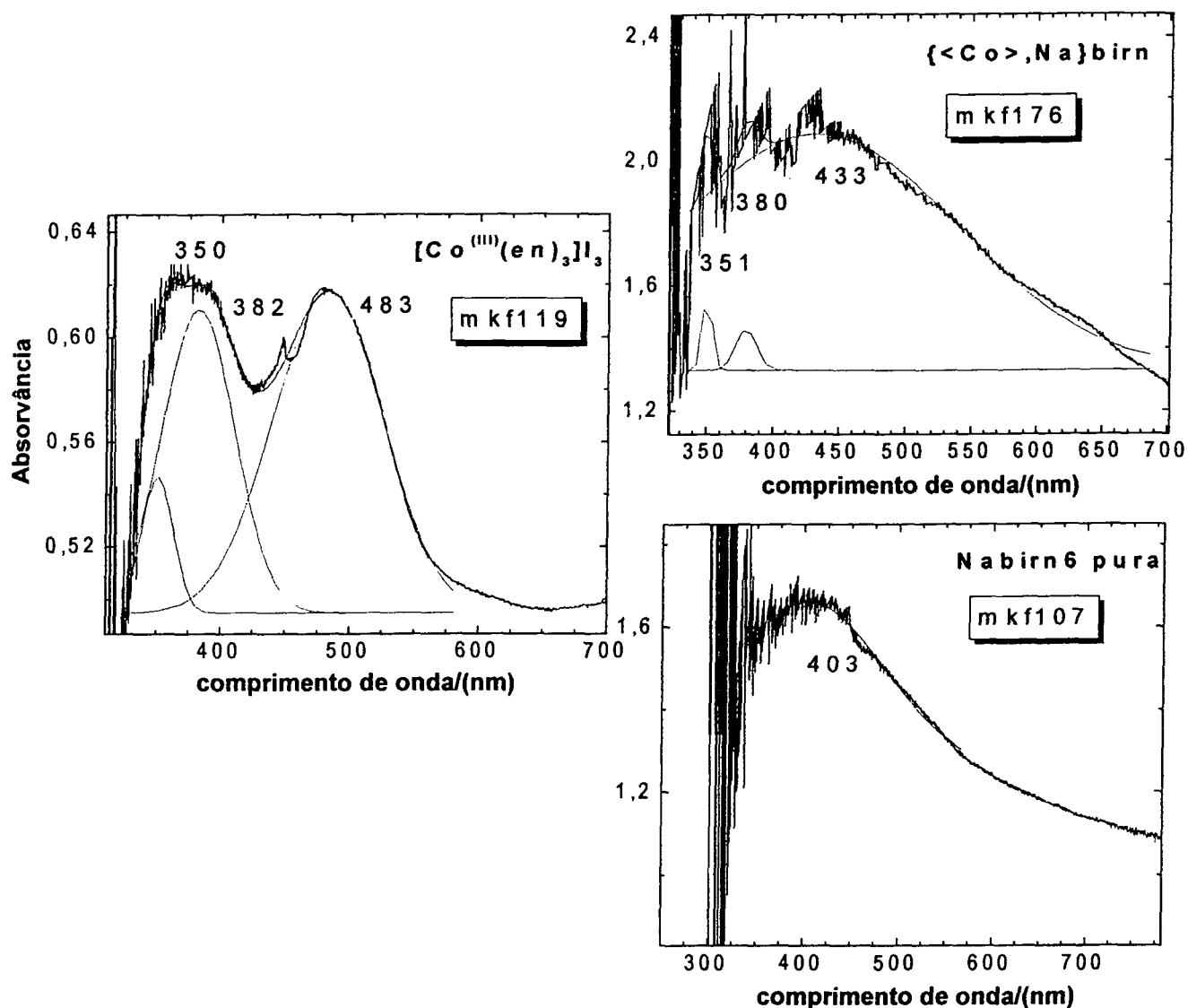


Figura A.1 – Espectros na faixa do UV-visível para a amostra de $\{Co,Na\}birn$ (mkf176) e seus precursores $[Co^{(III)}(en)_3]I_3 \cdot 3H_2O$ (mkf119) e Nabirn6 (mkf107).

Observa-se pela **Figura A.1** que o espectro na faixa do visível para a amostra de $\{Co,Na\}birn$ (mkf176) apresenta bandas de absorção, integradas por gaussianas, em 351, 380 e 433 nm. As duas primeiras bandas pertencem ao complexo puro $D-[Co^{(III)}(en)_3]I_3 \cdot 3H_2O$ (mkf119) e última banda tem formato semelhante à banda presente na matriz hospedeira Nabirn6 (mkf107), em 403 nm.

Pode-se afirmar que, o produto de intercalação $\{Co,Na\}birn$ 0,08:1 g foi também detectado por espectroscopia UV-vis.

Apêndice A

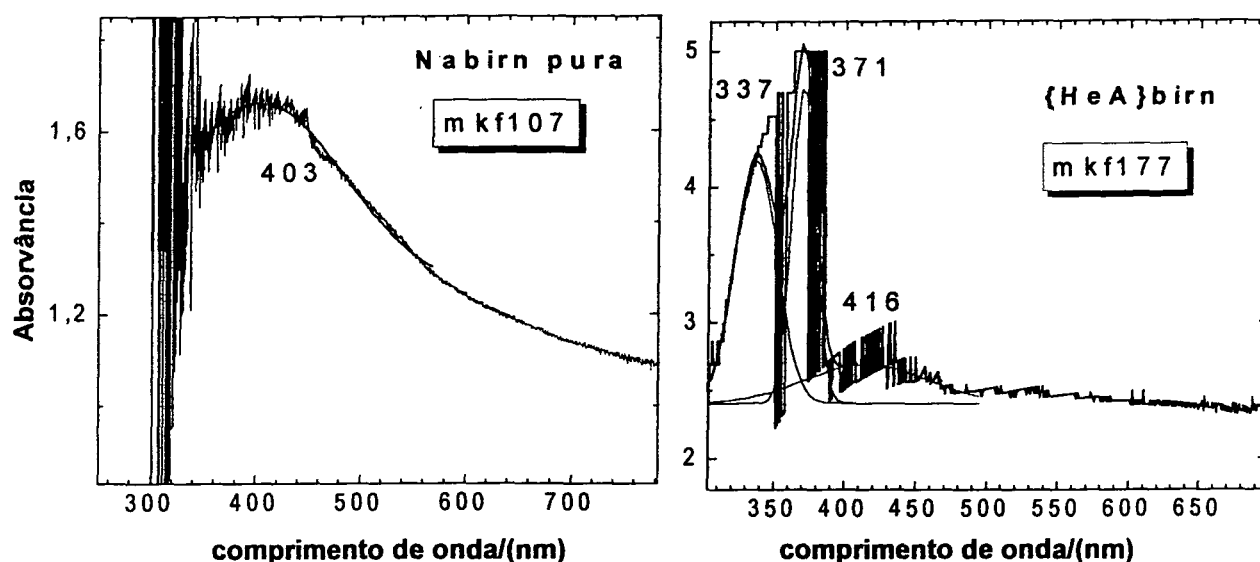


Figura A.2 – Espectros na faixa do ultravioleta-visível para a amostra de {HeA}birn (mkf177) e um de seus precursores Nabirn6 (mkf107).

A Figura A.2, serviu para se tentar verificar se havia alguma modificação eletrônica na matriz precursora quando formou o composto de intercalação {HeA}birn (mkf177). Apesar do sal hidrogenossulfato de hexilamínio em baixa concentração aparentar ser incolor, pode-se atribuir que houve o surgimento de bandas que não existiam na matriz Nabirn6 (mkf107), próximo da faixa do visível.

NOTA: Os valores obtidos para o {<Co>,Na}birn (433 nm), {<Ni>,Na}birn (427 nm, não lavada) e {HeA,Na}birn (371 nm) estão de acordo com a literatura para cátions como complexos com ligantes etilenodiamina (425 nm) e cátions derivados de aminas ($368 - 370 \text{ cm}^{-1}$), respectivamente, intercalados em óxidos de manganês de fase tipo-birnessita, porém obtidos pelo método sol-gel e espectros de uv-vis feitos com soluções 10^{-3} a $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ da matriz com Mn [Gao01CM].

[Gao01CM] GAO, Q.; GIRALDO, O.; TONG, W.; SUIB, S.; Preparation of nanometer-sized manganese oxides by intercalation of organic ammonium ions in synthetic birnessite OL-1, **Chem. Mater.**: 2001, 13, p. 778 – 786.

Apêndice A

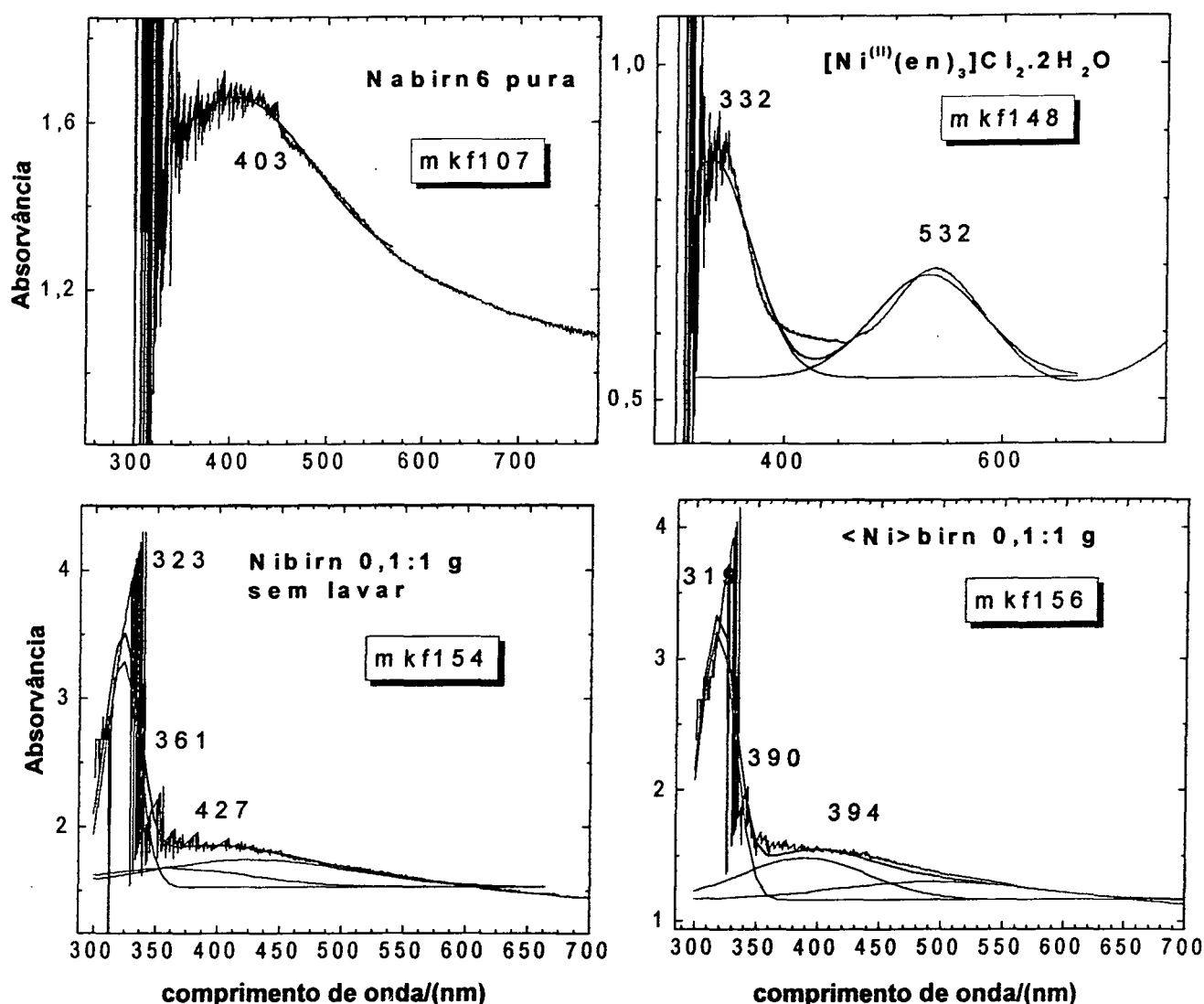


Figura A.3 – Espectros na faixa do ultravioleta-visível para a amostra de {Ni}birn dos ensaios 0,1:1: sem lavar (mkf154) e com lavagem (mkf156), com matriz precursora Nabirn6 (mkf107) e o complexo [Ni^(III)(en)₃]Cl₂·2H₂O, isto é, <Ni> (mkf148).

A Figura A.3 mostra espectros na faixa ultravioleta-visível com a finalidade de se verificar a possível intercalação obtida com cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado, descrita mais adiante por difração de raios-X e espectros na faixa do infravermelho médio. Os ensaios 0,1:1 g da relação complexo: matriz hospedeira Nabirn6 (mkf107) deram origem a amostras sem lavar (mkf154) e lavadas (mkf156).

Nota-se que a banda em 332 nm do complexo de níquel(II) pode estar presente nos intercalados {Ni}birn, mkf154 e mkf156. A banda da matriz próxima de 403 nm se mantém inalterada. Não se pode afirmar com precisão se houve intercalação efetiva, pois parece haver uma imprecisão de ± 10 nm.

Apêndice A

Detalhes do equipamento utilizado

O espectrômetro de grade de difração e lâmpada de tungstênio, marca Optometric, opera na faixa de 300 nm a 800 nm, compreendendo melhor a faixa do visível, e não do ultravioleta. Ele está localizado no departamento de Física da UFPR, Laboratório II do grupo de dispositivos optoeletrônicos (GOOD).

As amostras foram depositadas ainda úmidas sobre uma placa de vidro de cerca 2 cm por 4 cm, secas sob temperatura ambiente, e analisadas em estado sólido (pó na forma de filmes homogêneos). Os espectros apresentados tiveram o espectro do vidro subtraído do espectro das amostras, pois a quantidade disponível para medidas era pequena, então, as amostras preparadas para difração de raios-X, foram resubmetidas a várias outras medidas também.

Apêndice B

Intercalação com “exagero” de sal hexilamínio na Nabirn

A solução de sal hexilamínio (HeA^+) $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ foi diluída para $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Calculou-se a massa de sal hidrogenossulfato de hexilamínio que continha um excesso de três vezes a quantidade de matéria do cátion hexilamínio para uma vez a quantidade de matéria de íons sódio presentes na birnessita de sódio ($\text{Na}_{0,1}\text{birn}$). Utilizou-se 0,2000 g de Nabirn6 sobre a qual foi adicionado 5,8 mL de HeA^+ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se 20 mL de água destilada. Isto foi deixado em repouso e depois lavado com água destilada. Este excesso “exagerado”, obtido por erros nos cálculos iniciais, conduziu ao “mascaramento” dos picos da matriz, que não puderam ser observados, e somente o sal foi detectado por difração de raios-X (amostra mkf078).

Resultados do ensaio 1:

intercalação com exagero de sal hexilamínio na Nabirn6

O excesso exagerado conduziu ao “mascaramento” dos picos da matriz, que não puderam ser observados e somente o sal foi visível (amostra mkf078) ou apenas um halo-amorfo como na **mkf077** permaneceu. Veja a Fig. B.1.

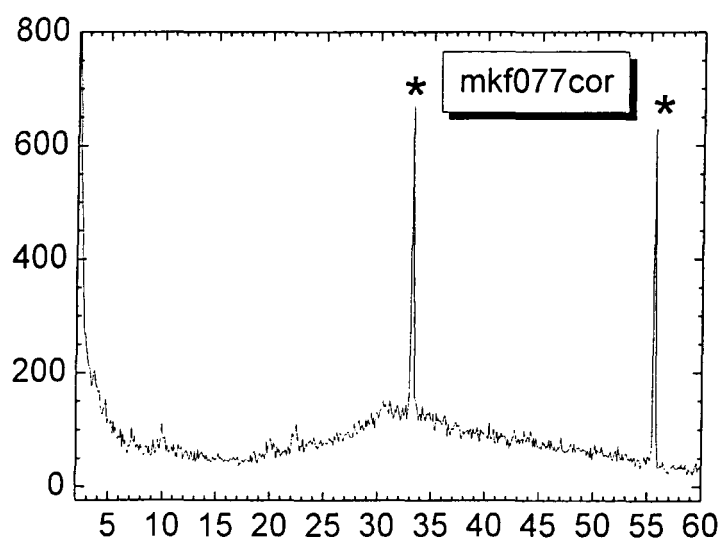


Figura B.1 – Ensaio 1: difratograma do cátion HeA^+ em exagero na matriz Nabirn6.

O símbolo (*) também se refere ao padrão interno Si utilizado para corrigir (cor) os difratogramas que tiveram seus picos um pouco deslocados ou para ângulos de Bragg um pouco maiores ou um pouco menores.

Apêndice B

Intercalação com excesso normal de sal hexilamínio na Nabirn

Através da **Fig. B.2**, verifica-se claramente o porquê do insucesso da tentativa de intercalação do sal hexilamínio com o excesso de 0,3 vezes. Pode-se notar que após lavagem o sal HeA^+ quase desapareceu (**mkf088**), e quando toda a mistura foi agitada, a matriz Nabirn6 foi quase toda destruída, seus picos característicos diminuíram muito de intensidade, provavelmente sofreram uma espécie de esfoliação (pode ter havido desordenamento total da matriz por não suportar grandes abalos na sua estrutura original), as lamelas organizadas podem ter se desempilhado. Contudo, não houve qualquer produto de intercalação, pois nenhum pico se apresentou e estável em ângulos diferentes (nem em ângulos menores aos ângulos de Bragg dos picos dos reagentes precursores).

Resultados do ensaio 2:

Intercalação com apenas um excesso de sal hexilamínio na Nabirn

O mesmo procedimento acima foi repetido, mas agora com cálculos corrigidos e fazendo-se um excesso de apenas 0,3 vezes a quantidade de matéria do HeA^+ em relação a uma vez a quantidade de matéria dos íons sódio presentes na Nabirn6, $n(\text{HeA}^+) = 0,3$ ($n \text{Na}_{0,1}\text{birn}$). Assim, obteve-se a massa necessária de hidrogenossulfato de hexilamínio com esta quantidade de cátion convidado. Para isso a solução do sal HeA^+ $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ foi diluída para $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, supondo-se que apenas 0,1 mol de íons sódio estivessem presentes entre as lamelas, na estequiometria $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ (sendo a massa molar considerada de $89,235 \text{ g.mol}^{-1}$ calculada a partir da fórmula $\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_2$), amostra **mkf084**, que quando lavada três vezes com água destilada foi denominada **mkf088**.

O símbolo (*) também se refere ao padrão interno Si utilizado para corrigir (cor) os difratogramas que tiveram seus picos um pouco deslocados ou para ângulos de Bragg um pouco maiores ou um pouco menores.

Apêndice B

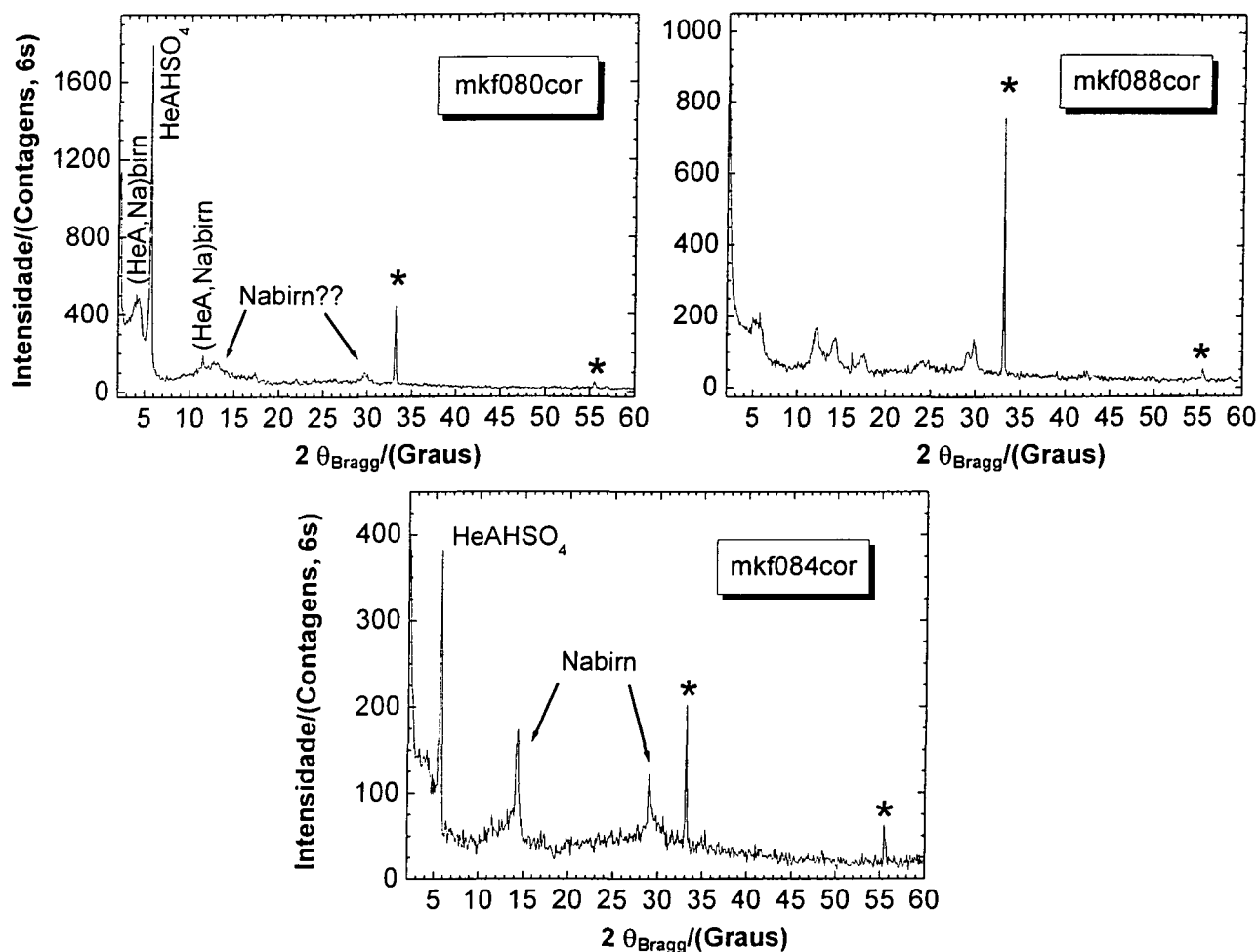


Figura B.2 – Ensaio 2 para obter a $\{\text{HeA}\}\text{birn}$ com o excesso de 0,3 vezes: mkf088 é o próprio mkf084 lavado, e o mkf080, passou por um procedimento um pouco diferente, isto é, tem-se Nabirn6 com HeAHSO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ agitada por 20 h. Após lavagem o sal de HeA^+ quase desapareceu (mkf088).

Apêndice C

Os resíduos das amostras após serem calcinados por TGA/DSC foram passíveis de serem analisados pelos difratogramas que seguem, incluindo várias fases de óxidos de manganês formadas, segundo a literatura quando se aquece o sólido a cerca de 1000 °C. [Pri03TA] Isto também foi confirmado pelo programa Cristalografica de difração de raios-X, mas apresentou pelo menos quinze tipos de fases, inviabilizando uma busca conclusiva e satisfatória.

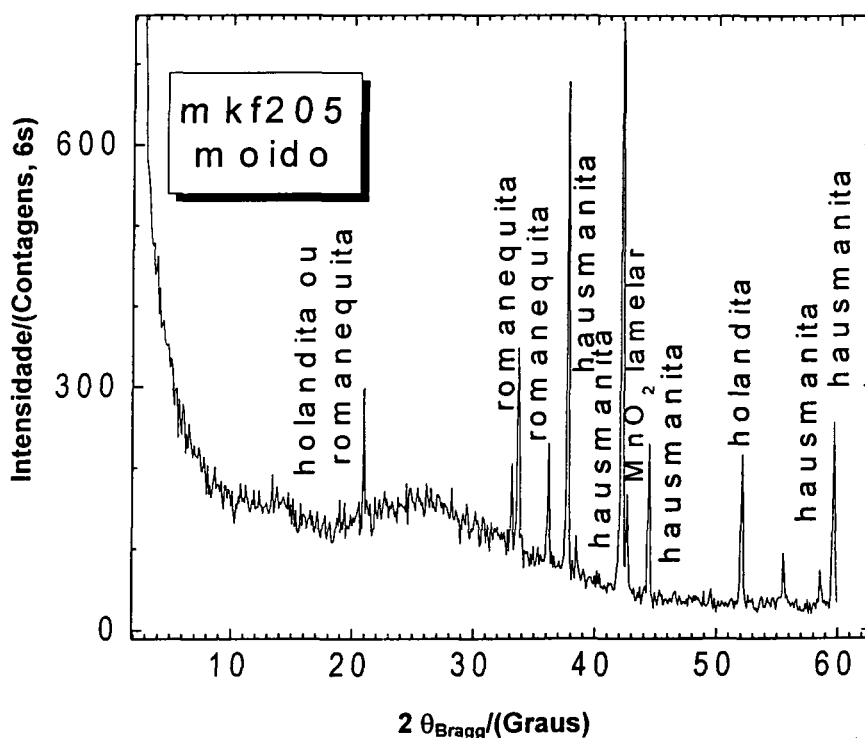


Figura C.1 – Difratograma mkf205 da amostra {HeA}birn (mkf177) após calcinação em TGA/DSC, 900 °C.

[Pri03TA] PRIETO, O.; DEL ARCO, M.; RIVES, V.; Structural evolution upon heating of sol-gel prepared birnessites, Thermochimica Acta: 2003, 401, p. 95–109 (Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Salamanca, Salamanca 37008, Spain)

Apêndice C

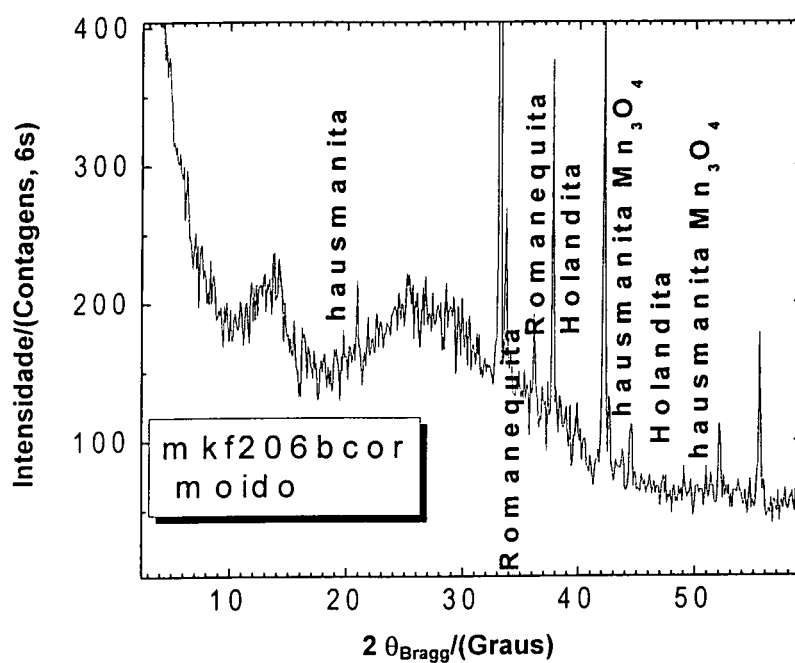


Figura C.2 – Difratoograma mkf206 da amostra {<Co>,Na}birn (mkf176) após calcinação em TGA/DSC, 900 °C.

Apêndice C

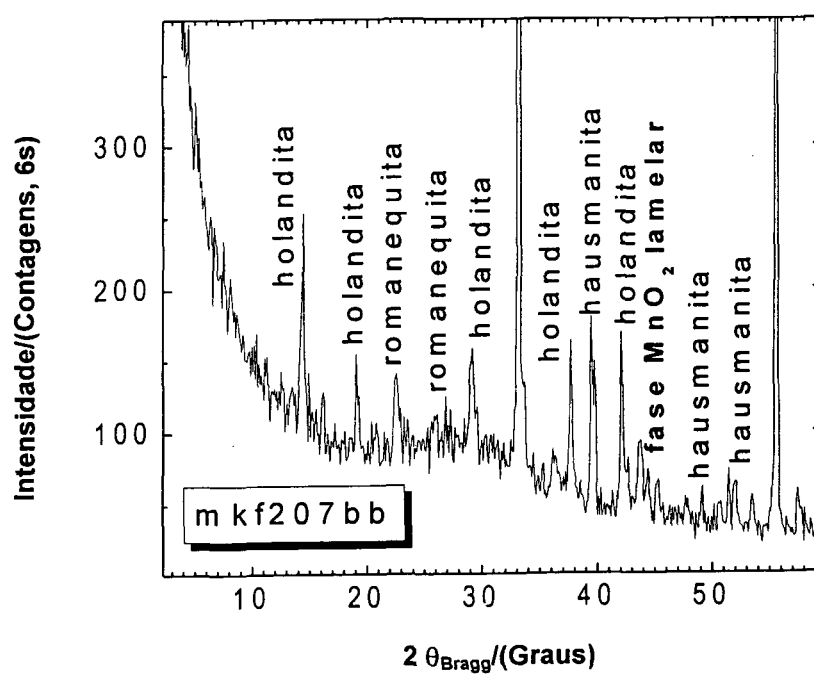


Figura C.3 – Difratoograma mkf207 da amostra Nabirn6 (mkf107) após calcinação em TGA/DSC, 900 °C.

Apêndice D

(utilizar junto com o anexo 2)

No caso da Nabirn6, por exemplo, os picos das duas espécies de manganês (IV) e (III) estão presentes no XPS obtido, mas devido à baixa resolução do equipamento (0,8 eV) podem estar acoplados e/ou sobrepostos, tornando-se difíceis de serem resolvidos (**Figura D.1(a-c)**). Porém, há dados na literatura sobre estudos com outras fases de óxidos de manganês (como hausmanita Mn_3O_4 , isto é, $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ ou $2\text{Mn}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ e γ -manganita $\text{Mn}^{\text{III}}\text{OOH}$) que tentam resolver picos referentes à espécies de manganês (II) e (III) com os picos largos do Mn(3s) em regiões de 84 a 92 eV e picos Mn(2p_{3/2}) gerando uma estequiometria resultante do desbaste do *bulk* da amostra, por hipóteses que admitem razões de intensidades. Neste caso, a razão das diferenças de energia de ligação (ΔEL) calculada por deconvolução do pico dubleto Mn(3s) pode concordar exatamente com valores relativos de Mn(II) e Mn(IV).^[79,80] No caso das amostras (Nabirn6, {HeA}birn e {<Co>,Na}birn), nesta dissertação, isto realmente não foi possível de se determinar, considerando-se que não temos Mn(II) para comparação entre óxidos com somente um nox relatados na literatura (ou II como MnO ou III como α - Mn_2O_3 ou IV como β - MnO_2 , ver **Anexo 2**), e desta forma não foi possível se calcular a quantidade de Mn(III) e Mn(IV) sem o auxílio da fórmula geral $\{\text{Na}\}_x[\text{Mn}^{\text{IV}}_{1-x}\text{Mn}^{\text{III}}_x\text{O}_2]$ nem comparar (4,2 ou 4,0 eV, **Figura D.1(c)**) com a literatura que não cita o ΔEL (Mn 3s) para fase δ - MnO_2 em suas compilações.

[79] ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C.L.; TIRELLI, D.; Mn_3O_4 and γ - MnOOH powders, preparation, phase composition and XPS characterisation, **Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects**: 1998, 134, p. 305 – 312.

Apêndice D

(utilizar junto com o anexo 2)

A estimativa de se ter o dubleto citado considerando-se quatro picos deconvoluídos^[79] (num único espectro da mesma amostra com precisão $\pm 0,2$ eV) e a ΔEL entre a primeira curva de integração e a segunda, picos dois a dois acoplados, não pode nos fornecer uma boa razão entre as ΔEL (**Figura D.1(a-c)**) devido à baixa resolução (precisão $\pm 0,8$ eV) do equipamento de XPS utilizado, novamente ressaltada nesta dissertação, apesar de que o ΔEL ($Mn2p_{3/2}-Mn2p_{1/2}$) concorda com a literatura^[37] para matrizes lamelares $\delta-MnO_2$ (**Figura D.1(a-b)**). Sabemos que este equipamento precisa de um monocromador. Contudo, não houve grande diferença no ΔEL obtido das EL_{lma} pelas curvas gaussianas na integração dos picos da **Figura D.1(a)** Nabir⁶ sem desbaste para a **Figura D.1(b)**, Nabir⁶ com desbaste de 10 min.

[80] MURRAY, J.W.; DILLARD, J.G.; GIOVANOLI, R.; MOERS, H.; STUMM, W.; Oxidation of Mn(II), initial mineralogy, oxidation state and ageing, **Geochimica et Cosmochimica Acta**: 1985, vol.49, p. 463 – 470;

[37] KOMABA, S.; KUMAGAI, N.; CHIBA, S.; Synthesis of layered MnO_2 by calcination of $KMnO_4$ for rechargeable lithium battery cathode, **Electrochimica Acta**: 2000, 46, p. 31-37.

Apêndice D

(utilizar junto com o anexo 2)

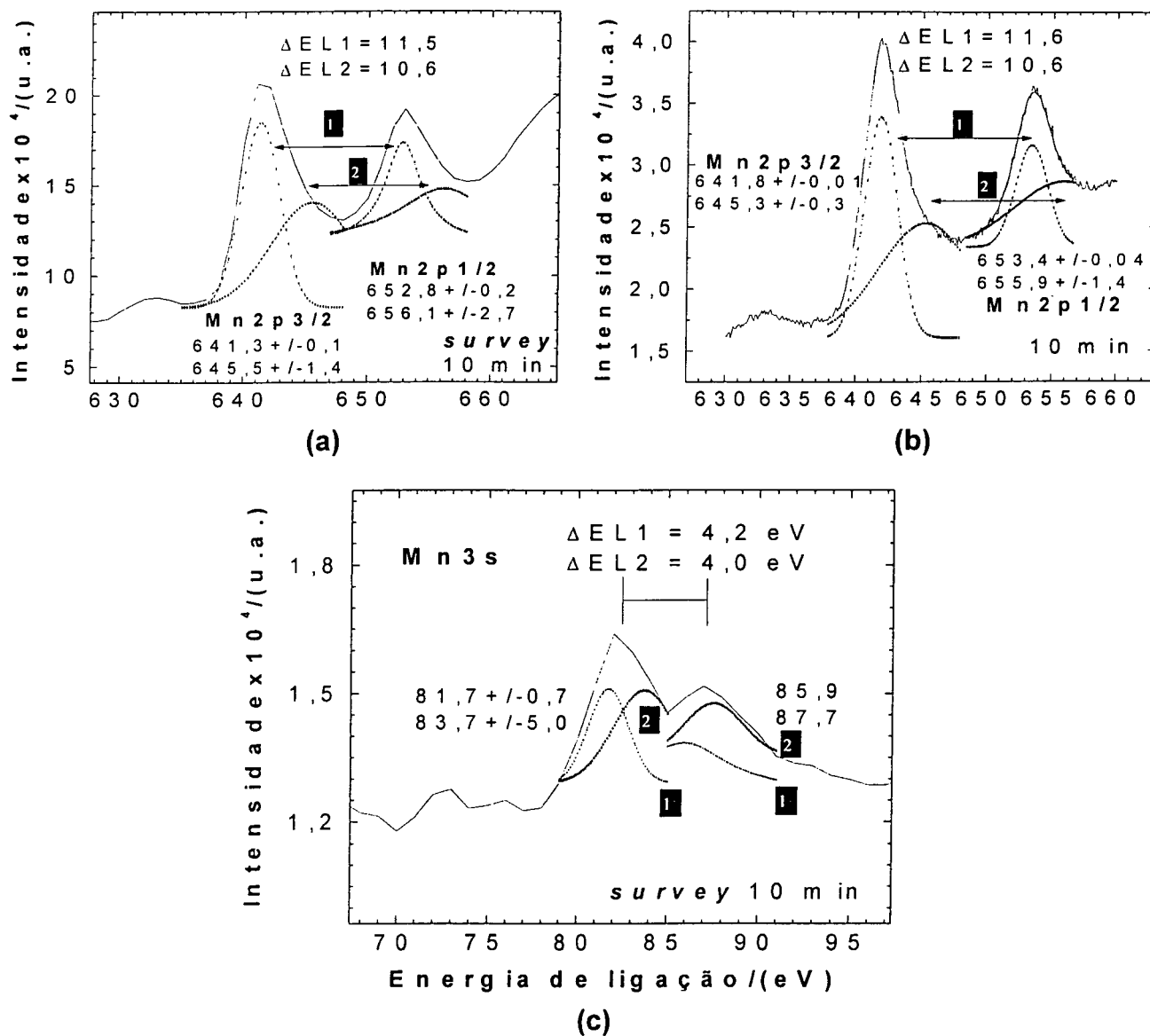


Figura D.1 – Deconvolução por gaussianas para ΔEL dos picos de Mn(III) e Mn(IV) acoplados na tentativa de comparação com a literatura: Mn2p (a) *survey* sem desbaste, (b) pico resolvido e com desbaste 10 min; Mn3s (c) *survey* com desbaste 10 min.

Os quadrinhos 1 e 2 podem se referir às curvas de Mn(III) e Mn(IV), respectivamente.

Apêndice E

Síntese do cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A síntese aqui descrita foi baseada em Rochow [Roc60IS].

Pesou-se 11,9000 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (marca Ecibra). Sobre este sólido, adicionou-se 60 mL de água destilada. Filtrou-se 22 mL de etilenodiamina 98 % (marca Merck) para que impurezas insolúveis, tais como óxido de ferro, fossem removidas. Isto funcionou, e o papel de filtro apresentou cor avermelhada na forma de pontinhos. Este volume de etilenodiamina foi adicionado sob a solução de cloreto de níquel hidratado. Obteve-se uma solução púrpura, que foi novamente filtrada para remover impurezas insolúveis em água. O filtrado foi aquecido em banho-maria, num béquer, até que a solução diminuísse de volume, atingindo 35 mL. Adicionou-se uma gota e meia de etilenodiamina recém-filtrada a esta solução, que foi resfriada em banho de gelo durante 15 minutos. Obteve-se cristais coloridos de cor vinho a roxo. Estes foram filtrados sob vácuo em funil de Büchner, lavados três vezes com etanol P.A. 95%, e secos ao ar. Junto ao filtrado foi adicionado o etanol e ambos foram armazenados para que vários cristais também fossem recuperados. O rendimento foi aparentemente de 100% e espetacular. Assim, obteve-se o sólido lilás brilhante, que foi o complexo desejável de cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado, $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, então caracterizado por difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho médio, amostra **mkf148**.

Intercalação do cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado

Aqui serão descritos três ensaios com quantidades diferentes deste complexo de níquel(II), $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Veja os itens seguintes, onde antes dos procedimentos efetuados, calculou-se a quantidade de matéria necessária do complexo de níquel, $\langle \text{Ni} \rangle$, para substituir 0,1 mol de íons sódio entre as lamelas do óxido de manganês do tipo $\delta\text{-MnO}_2$ (birnessita).

[Roc60IS] ROCHOW, E.G.; **Inorganic Syntheses**, vol.VI, McGraw-Hill Book Company: New York, 1960, p. 198 – 201.

Apêndice E

Assim, não se usou quantidade exagerada no excesso da espécie convidada: adotou-se a suposição de que havia somente 0,1 mol de íons sódio em termos de proporção para efeitos de cálculos com a fórmula $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$, resultando na massa molar de 89, 235 g mol⁻¹. Fazendo-se que $n(<\text{Ni}>) = 0,1 (\text{Na}_{0,1}\text{birn})$, onde n é a quantidade de matéria, mol. Para cada 0,5000 g de $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ (5,6032 mmol) utilizados, deveria-se gastar teoricamente 0,2948 g do $<\text{Ni}>$ (0,5603 mmol), cuja massa molar é de 526,2238 g mol⁻¹.

Determinou-se que seriam necessários 0,2893 g do $<\text{Ni}>$ (0,5498 mmol) para substituir 0,1 mol de íons sódio presentes entre as lamelas, considerando-se a quantidade de matéria do complexo igual à quantidade de matéria do próprio cátion $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{2+}$ presente em solução.

Ensaio 1 – Convidado $<\text{Ni}>$ versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,5:1 g

Pesou-se quantitativamente 0,5096 g de Nabir6. Sob esta foi adicionado 0,2480 g do $<\text{Ni}>$, cristais de cor lilás brilhante. Adicionou-se 30 mL de água destilada, agitou-se levemente, enquanto se observava o complexo extremamente solúvel em água. Deixou-se em repouso durante 41 horas. Coletou-se uma porção para análise sob difração de raios-X com o código **mkf150**. Lavou-se todo o conjunto com três vezes de água destilada. Secou-se o sólido durante dois dias a temperatura ambiente sobre uma plaquinha de vidro, sendo esta a amostra **mkf154**, intercalado ainda não-definitivo. Após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso, foi investigada novamente sob o código **mkf159**.

Ensaio 2 – Convidado $<\text{Ni}>$ versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,2:1 g

Adicionou-se 0,1049 g do $<\text{Ni}>$ e depois 30 mL de água destilada sobre 0,5090 g de Nabir6. Agitou-se levemente, enquanto se observava o complexo extremamente solúvel em água. Deixou-se em repouso durante 41 horas. Coletou-se uma porção para análise sob difração de raios-X com o código **mkf151**; então, lavou-se todo o conjunto com três vezes de água destilada. Secou-se o sólido durante dois dias a temperatura ambiente sobre uma plaquinha de vidro, sendo esta a amostra **mkf155**, intercalado ainda não-definitivo. Após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso, foi investigada

Apêndice E

novamente sob o código **mkf160** e quando lavada com três vezes de água destilada foi denominada **mkf164**.

Ensaio 3 – Convidado <Ni> versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,1:1 g

Pesou-se quantitativamente 0,5014 g de Nabir6 úmida. Sobre esta foi adicionado 0,0502 g do <Ni>. Adicionou-se 20 mL de água destilada, agitou-se levemente, enquanto se observava o complexo extremamente solúvel na água. Deixou-se em repouso durante 41 horas. Coletou-se uma porção para análise sob difração de raios-X com o código **mkf152**; então, lavou-se todo o conjunto com três vezes de água destilada, secou-se o sólido durante dois dias a temperatura ambiente sobre uma plaquinha de vidro, sendo esta a amostra **mkf156**, intercalado ainda não-definitivo. Após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso, foi investigada novamente sob o código **mkf161** e quando lavada com três vezes de água destilada foi denominada **mkf165**.

Resultados – Cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado

A amostra **mkf148**, <Ni> puro, foi caracterizada por difração de raios-X (Figura E.1), e espectroscopia de infravermelho médio (Figura E.2).

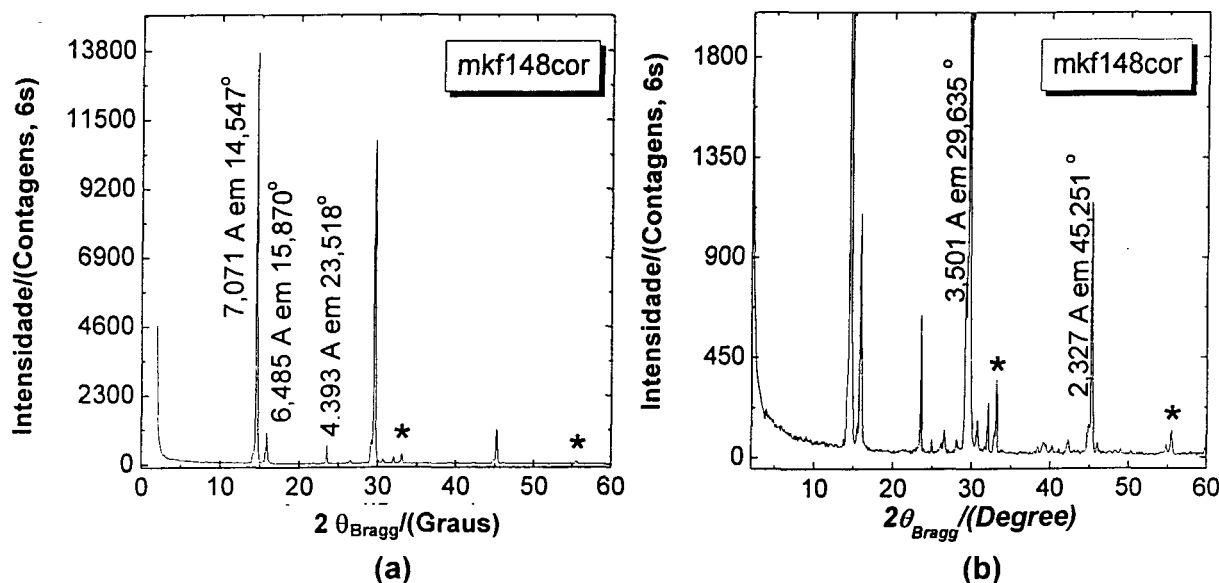


Figura E.1 – Difrátograma da amostra **mkf148** do $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lavado com etanol e seco sob temperatura ambiente, (a) em tamanho normal, (b) ampliado e seco em T ambiente (240 h)

Apêndice E

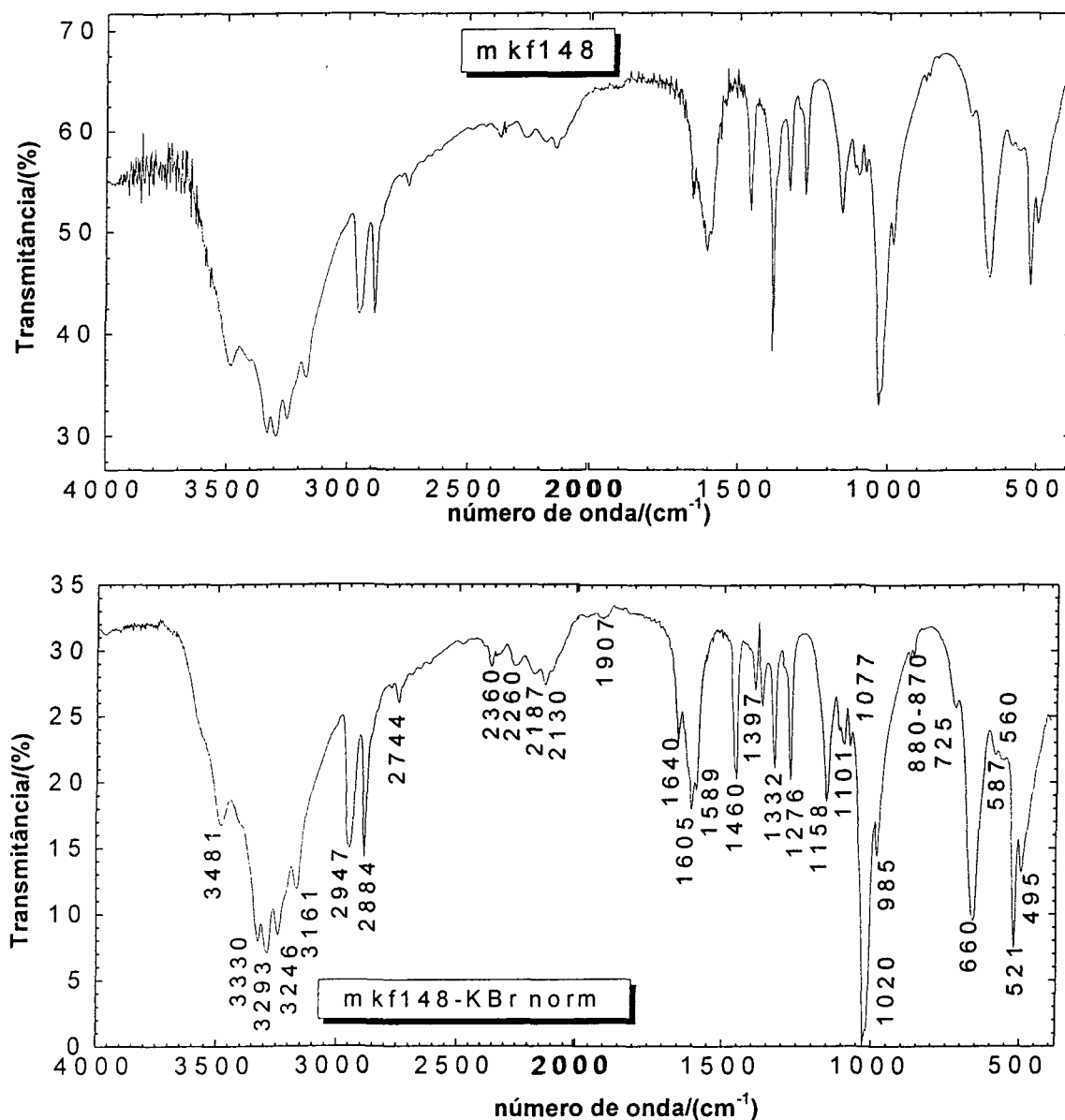


Figura E.2 – Espectros de infravermelho médio obtidos para o complexo <Ni> (mkf148 com contaminante nitrato em 1400 cm^{-1}), e então corrigida sua linha de base através de subtração do espectro de KBr contaminado (mkf148-KBr, sem contaminante nitrato em 1400 cm^{-1}).

A Figura E.1 apresenta claramente os picos referentes ao d_{hkl} da célula unitária do cristal, isto é, as reflexões de seus respectivos planos determinantes de sua estrutura, que é de $7,071\text{ Å}$ em $14,547^\circ$, $6,485\text{ Å}$ em $15,870^\circ$, e $4,393\text{ Å}$ em $23,518^\circ$, com ótimas

Apêndice E

intensidades de 14156, 911,83 e 638,46 a meia-altura (Ima), respectivamente. Este difratograma foi bom para se tentar visualizar intercalações abaixo de 10° , pois não há pico nesta região, e sobre os possíveis produtos cobiçados, esperavá-se que apresentassem d_{hkl} maiores do que 10 Å (indicados por ângulos de Bragg menores) expandindo-se o espaçamento interlamelar característico da matriz precursora, e confirmando-se uma troca-catiônica efetiva.

Ensaios para intercalação do cloreto de tris(etilenodiamina)níquel(II) dihidratado

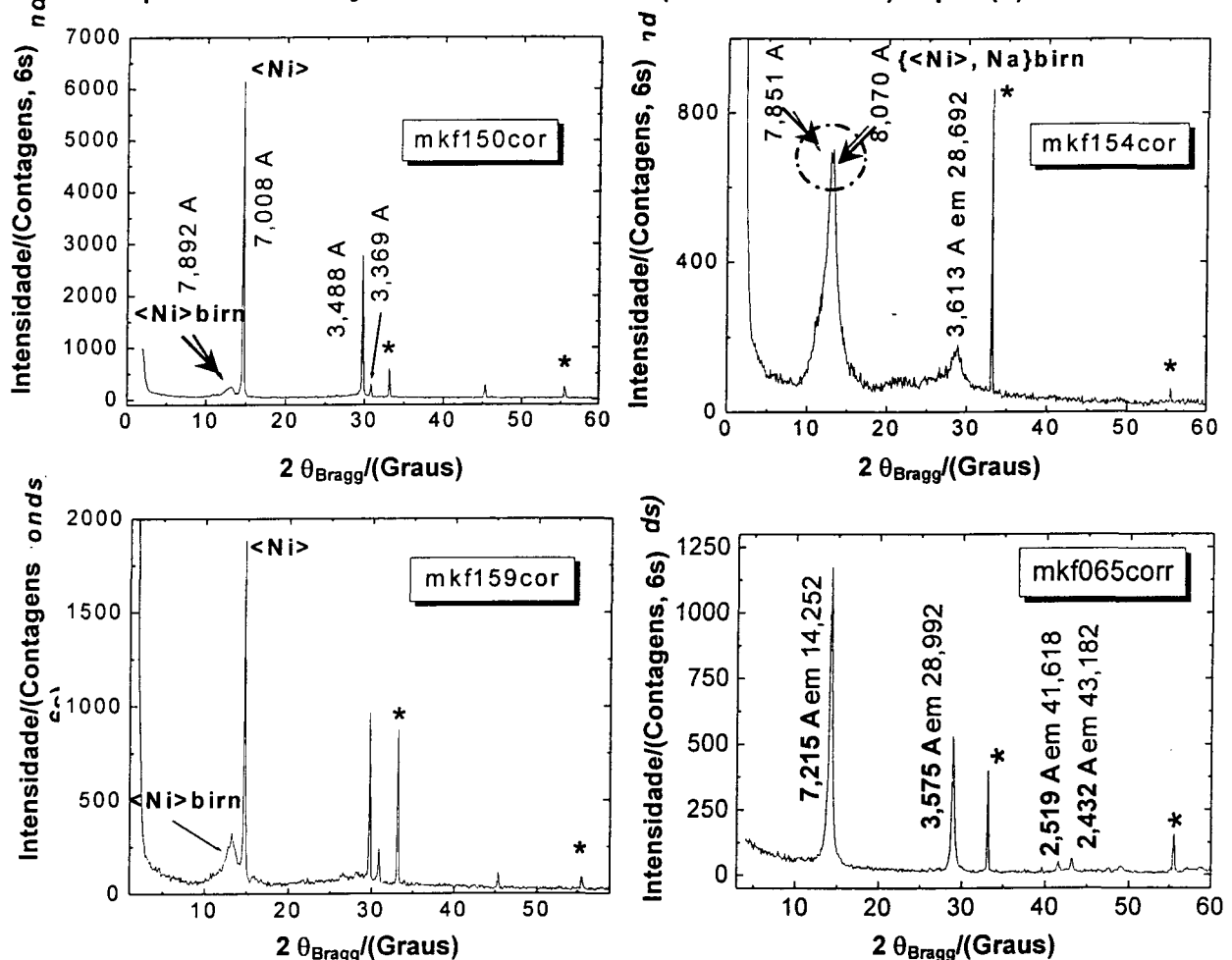


Figura E.3 – Difratogramas do ensaio 0,5:1 g dos precursores $\langle \text{Ni} \rangle$ e Nabiln6: **mkf150cor** é a mistura; **mkf154cor** é o mkf150 lavado; **mkf159cor** é o mkf150 após 29 dias em contato com a solução-mãe; **mkf065corr** é a Nabiln6 pura. Note pelo difratograma mkf154cor que a reação foi incompleta, como indicado pelo pico bifurcado, dentro do círculo.

Apêndice E

Resultados do ensaio 1 – Convidado $\langle \text{Ni} \rangle$ versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn } 0,5:1$.

Medidas por difração de raios-X (**Figura E.3**) foram feitas para as amostras **mkf150**, a mistura propriamente dita; **mkf154**, sendo a própria mkf150, mas lavada com três vezes de água destilada; após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso, foi investigada novamente sob o código **mkf159**

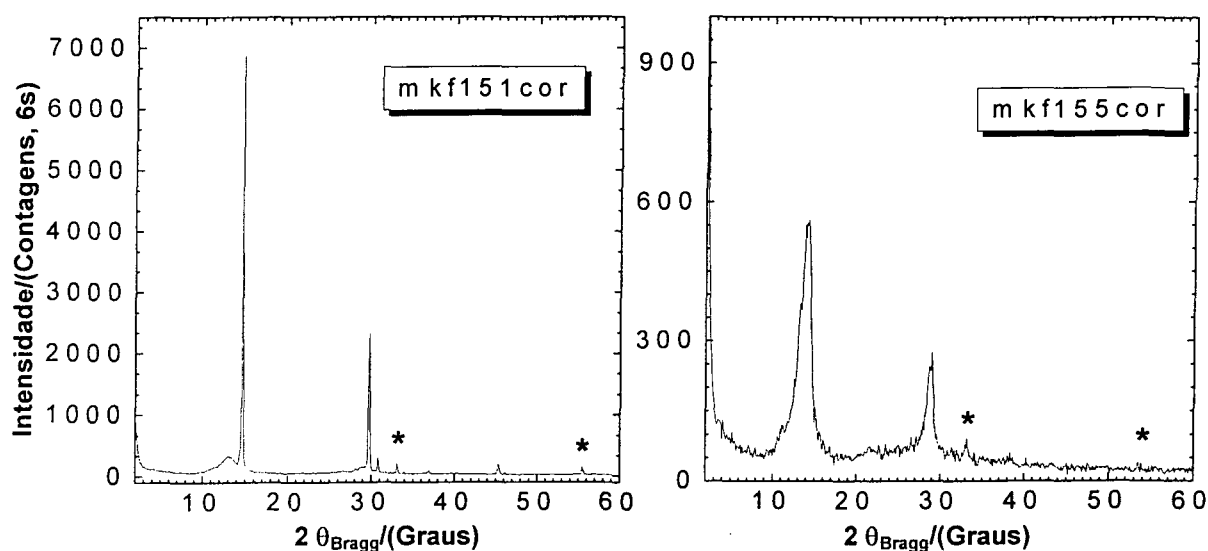


Figura E.4 – Ensaio 0,2:1 g dos precursores $\langle \text{Ni} \rangle$ e Nabirn6: mkf151cor significa sem lavagem, e mkf155cor significa após lavagem.

Através da **Figura E.1**, que mostra o difratograma do complexo de níquel(II) sintetizado, e denominado mkf148, para fins comparativos com os resultados apresentados pela **Figura E.3**, que mostra os difratogramas do ensaio para se obter o intercalado $\langle \text{Ni} \rangle \text{birn}$, através da mistura reacional de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com a matriz hospedeira, $\text{Na}_{0,1}\text{birn}6$, na relação 0,5:1, nota-se que o difratograma **mkf154cor** indica que a reação foi incompleta, como indicado pelo pico bifurcado, com 7,851 Å e 8,070 Å, dentro do círculo. Formou-se um sub-produto derivado duma semi-intercalação, que pode ser representado hipoteticamente como $\{\langle \text{Ni} \rangle, \text{Na}\} \text{birn}$, onde nem toda a quantidade do cátion convidado $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{2+}$ foi capaz de substituir 100 % dos íons sódio presentes no espaçamento interlamelar.

Apêndice E

A reação de intercalação não se procedeu inteiramente, por isso não houve intercalado definitivo produzido e esperado, não houve grandes variações no d_{hkl} da matriz hospedeira.

No difratograma **mkf150cor** (Figura E.3), existe somente os compostos separados: o produto de intercalação, $\langle \text{Ni} \rangle \text{birn}$ que havia começado a se formar nos primeiros instantes de reação, e o próprio $\langle \text{Ni} \rangle$, com d_{hkl} igual a 7,008 Å, como no difratograma **mkf148cor** mostrado pela figura anterior. Conforme o difratograma **mkf065cor**, que mostra a Nabir6 pura, as difrações de seus picos não produzem nada que tenham interferido nos difratogramas anteriores, não deixando nada a duvidar sobre a probabilidade de que o produto de intercalação $\langle \text{Ni} \rangle \text{birn}$ realmente começou a ser formar, mas não chegou ao seu destino final, isto é, não cumpriu o objetivo esperado de se substituir bem os íons sódio presentes na matriz, mesmo após 29 dias como mostrado pelo difratograma **mkf159**.

Nos espectros de infravermelho médio, o complexo de níquel(II) não apresentou bandas bem visíveis, não houve grande modificação no espectro original da matriz Nabir6, provavelmente, porque a quantidade de cátion convidado que entrou ficou bem abaixo do poder de detecção do equipamento.

Resultados do ensaio 2 – Convidado $\langle \text{Ni} \rangle$ versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,2:1

Da mistura do complexo de níquel(II) com a matriz Nabir6, submetida à difração de raios-X (amostra **mkf151**); e após lavagem com água destilada (**mkf155**), Figura E.4, verificou-se a possibilidade de troca-catiônica. Após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso, foi investigada novamente sob o código **mkf160** e quando lavada com três vezes de água destilada foi denominada **mkf164** (Figura E.5). As duas últimas amostras foram as mais determinantes, indicando novamente nenhuma intercalação completa, como explicado e justificado no item anterior, Figura E.3, onde como mostrado pelo círculo que indica um pico bifurcado no difratograma **mkf164cor**, a reação foi incompleta, pois nem todos os cátions convidados presentes no meio reacional foram capazes de substituir aparentemente 100% dos íons sódio presentes.

Assim, pode ter ocorrido uma “semi-intercalação”, isto é, uma intercalação incompleta que pode ter parado num sub-produto representado hipoteticamente como $\{\langle \text{Ni} \rangle, \text{Na}\} \text{birn}$,

Apêndice E

que já havia começado a se formar desde o início, conforme mostrado pelo **mkf160cor**, nesta mesma **Figura E.5**.

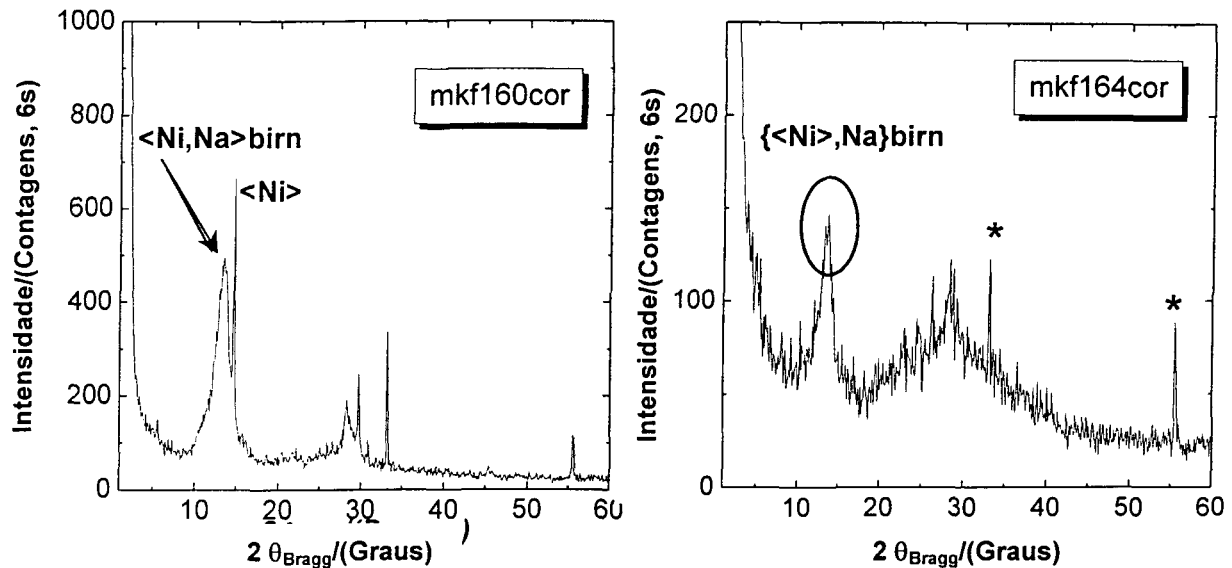


Figura E.5 – Ensaio 0,2:1 g dos precursores $\langle \text{Ni} \rangle$ e Nabir6: **mkf160cor** é a mistura após 29 dias de reação e depois que foi lavada com água destilada, **mkf164cor**, a reação ainda não foi completa, como mostrado pelo círculo que marca um pico bifurcado.

Resultados do ensaio 3 – Convidado $\langle \text{Ni} \rangle$ versus hospedeiro $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ 0,1:1

Assim, como descrito no procedimento no início deste Apêndice E, obteve-se a mistura reacional com Nabir6 e $\langle \text{Ni} \rangle$. Coletou-se uma porção para análise sob difração de raios-X com o código **mkf152**; então, lavou-se com água destilada, secou-se o sólido durante dois dias a temperatura ambiente sobre uma plaquinha de vidro, sendo esta a amostra **mkf156**, intercalado ainda não-definitivo. Após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso, foi investigada novamente sob o código **mkf161** e quando lavada com três vezes de água destilada foi denominada **mkf165**.

A **Figura E.6** mostra os difratogramas do ensaio para se obter o intercalado $\langle \text{Ni} \rangle \text{birn}$, através da mistura reacional de $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com a matriz hospedeira, $\text{Na}_{0,1}\text{birn}6$, na relação 0,1:1. Note através do difratograma **mkf165cor** (amostra lavada após 29 dias em

Apêndice E

contato com a solução-mãe) que a reação de intercalação pode ter ocorrido, formando-se o produto $\langle \text{Ni} \rangle \text{birn}$ com d_{hkl} igual a 7,706 Å, pois houve um aumento de cerca 0,7 Å no d_{hkl} tanto da matriz (mkf065corr, com $d_{\text{hkl}} = 7,215$ Å, **Figura E.3**) quanto do complexo de níquel(II) (mkf148cor, com $d_{\text{hkl}} = 7,071$ Å, na **Figura E.1**). Não há bifurcação, como pode ser visto no primeiro pico do mkf156cor ampliado, na **Figura E.6**. O círculo no mkf156cor é só ilustrativo.

No **mkf152cor** (mistura dos precursores sem lavagem), o início da troca catiônica é visível com $\{\langle \text{Ni} \rangle, \text{Na}\} \text{birn}$, **Figura E.6**. No entanto, devido à pequena variação no d_{hkl} da matriz, esta amostra **mkf165** não serve para dar continuidade a trocas catiônicas por espécies maiores, então, ela pode ser submetida a uma nova proposta, que é a sua calcinação, para obter óxidos mistos com a finalidade de se aperfeiçoar baterias recarregáveis, por exemplo. A mesma proposta serve para os intercalados de cobalto, discutidos no corpo desta dissertação.

Apêndice E

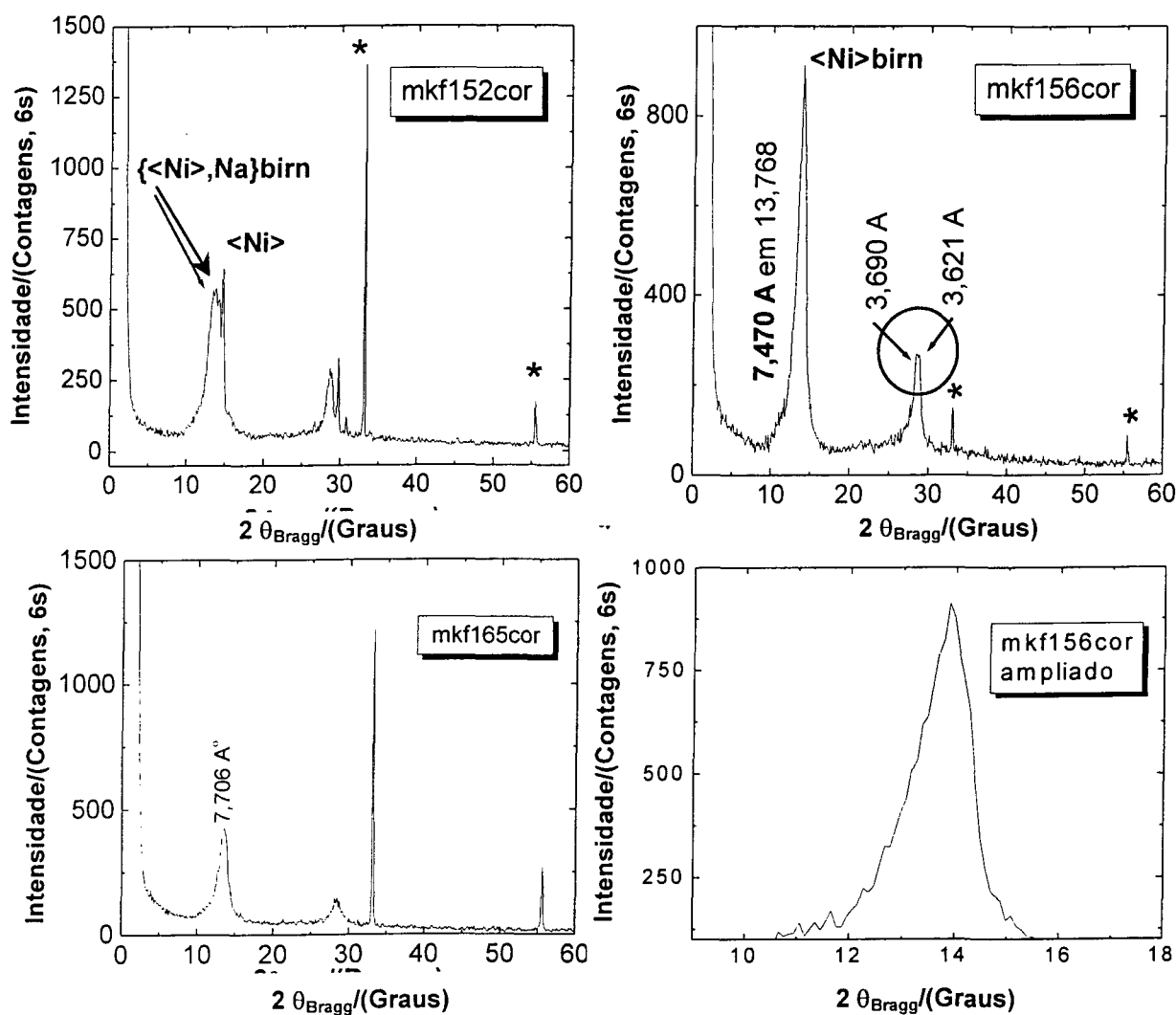


Figura E.6 – Ensaio 0,1:1 g dos precursores $<\text{Ni}>$ e Nabir6: **mkf152** é a mistura propriamente dita, após 48 h de reação; **mkf156cor** é o mkf152 lavado; **mkf165cor** é o mkf152 lavado após 29 dias em contato com a solução-mãe.

Apêndice E

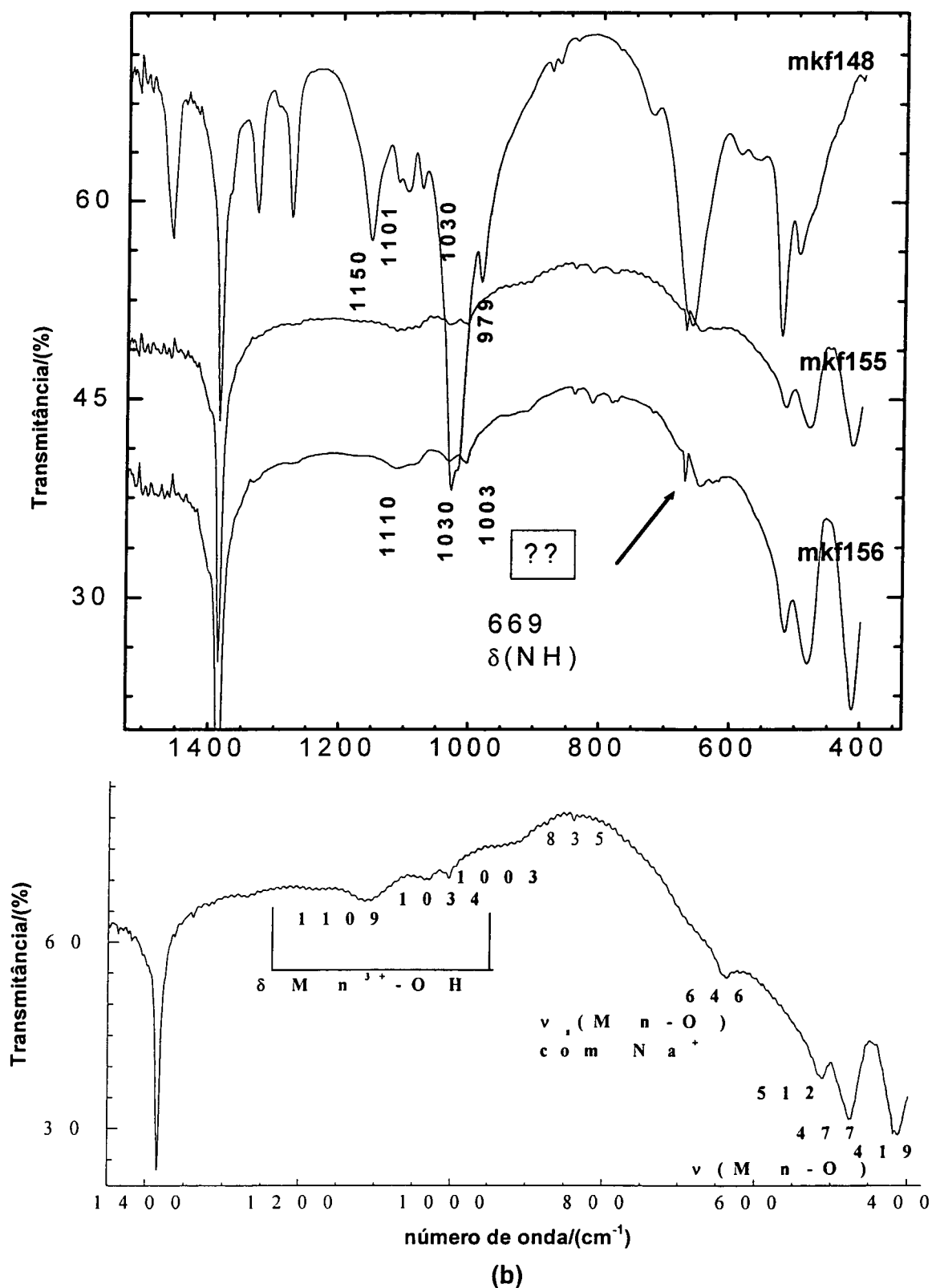


Figura E.7 – Ampliação I dos espectros de FTIR: (a) mkf148 (<Ni> puro), mkf155 (0,2:1), mkf156 (0,1:1); (b) birnessita de sódio (Nabir6).

Apêndice E

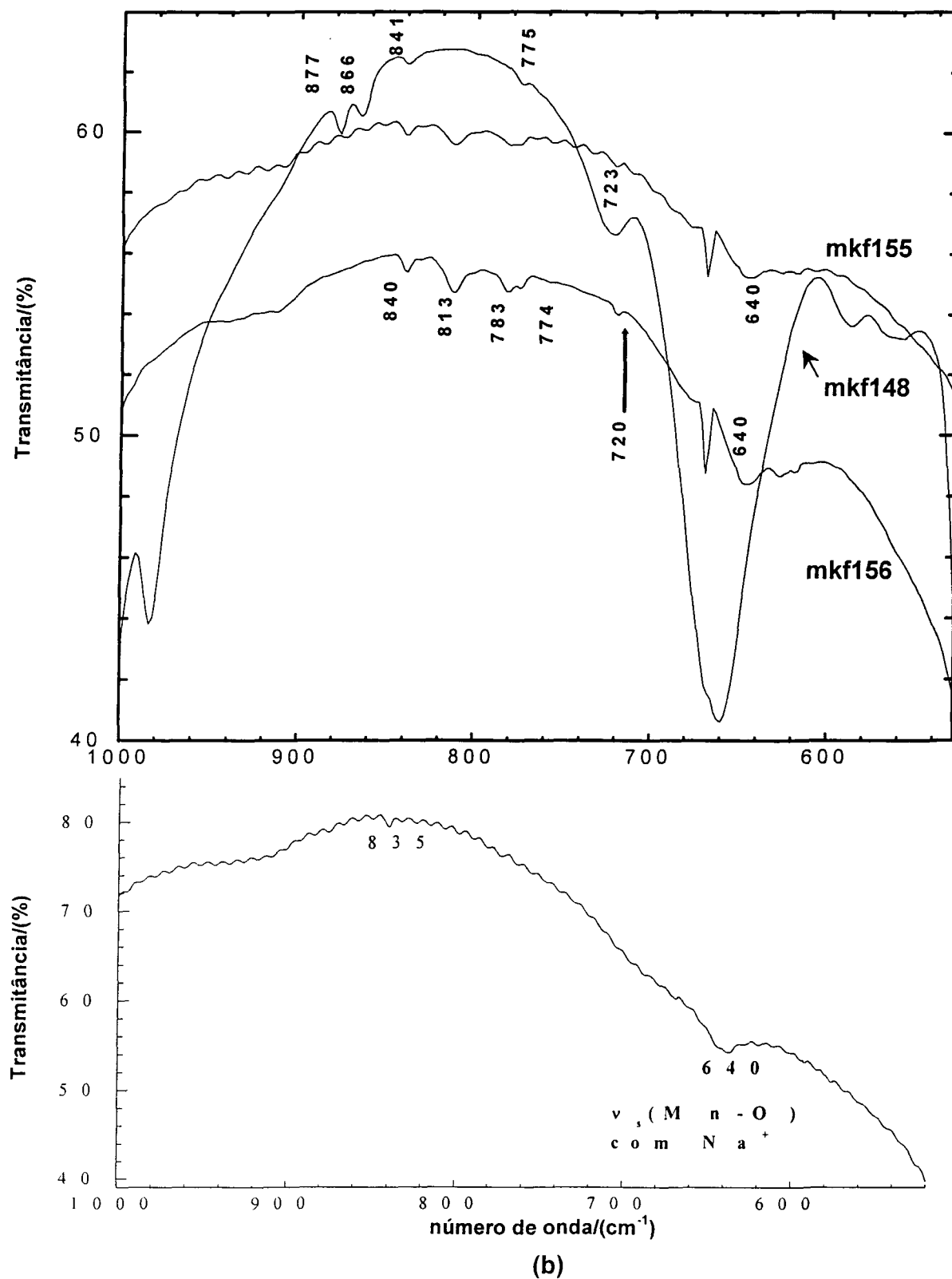


Figura E.8 – Ampliação II dos espectros de FTIR: (a) mkf148 (<Ni> puro), mkf155 (0,2:1), mkf156 (0,1:1); (b) birnessita de sódio (Nabirn6).

Apêndice E

Com o a pequena variação no d_{hkl} não convencendo ter havido uma troca catiônica efetiva, esta amostra não foi levada a medidas por XPS nem por TGA/DSC. Contudo, obteve-se espectros de FTIR (**Figuras E.7-9**) e de UV-vis (**Apêndice A**), que ainda não puderam confirmar o sucesso de intercalação, pois não houve grandes variações nas bandas características (a região de 1000 a 700 cm^{-1} não pôde confirmar o esperado pois o conjunto de bandas harmônicas já estava presente na matriz pura, com baixa intensidade).

Os espectros poderiam apresentar estiramentos $\nu(\text{C} - \text{N})$ na região de 1200 a 1000 cm^{-1} , mas as bandas presentes nos supostos produtos $\{\langle \text{Ni} \rangle\}_{\text{birn}} 0,2:1$ (**mkf155**) e 0,1:1 (**mkf156**) já estavam presentes no espectro de FTIR da Nabir6 pura, **Figuras E.7-8**.

Na região de 1000 a 700 cm^{-1} , **Figuras E.7-8**, para o $\langle \text{Ni} \rangle$ (**mkf148**), há oscilação no plano $\rho(\text{NH}_2)$ indicada por três bandas largas e fracas em 877, 866, 841 e 775 cm^{-1} , e mais uma banda em 723 cm^{-1} larga e média, que provavelmente pode ser atribuída à deformação $\delta(\text{N} - \text{H})$. Os espectros das amostras **mkf155** e **mkf156** também apresentaram as bandas fracas de 840 e 774 cm^{-1} , atribuídas à $\rho(\text{NH}_2)$; as outras bandas de em 813 e 783 cm^{-1} podem estar indicando um deslocamento para menores números de onda das outras bandas da $\rho(\text{NH}_2)$ presentes no complexo. Porém, se tivesse ocorrido intercalação estas bandas deveriam ter se deslocado para maiores números de onda, indicando o aumento do d_{hkl} devido à “hospedagem” da espécie $[\text{Ni}^{(\text{II})}(\text{en})_3]^{2+}$ convidada a partir de então interlamelar. Além disso, os difratogramas obtidos para estas amostras não puderam confirmar a ocorrência de uma intercalação efetiva.

As bandas em 640 cm^{-1} dos estiramentos $\text{Mn} - \text{O}$ com íons sódio interlamelares e abaixo desse número de onda também estavam presentes no espectro da Nabir6, indicando que não houve mudanças na estrutura da matriz hospedeira (**Figuras E.7-8**).

Em maiores números de onda, não houve alterações quando se compara com as bandas da matriz (**Figura E.9**).

Apêndice E

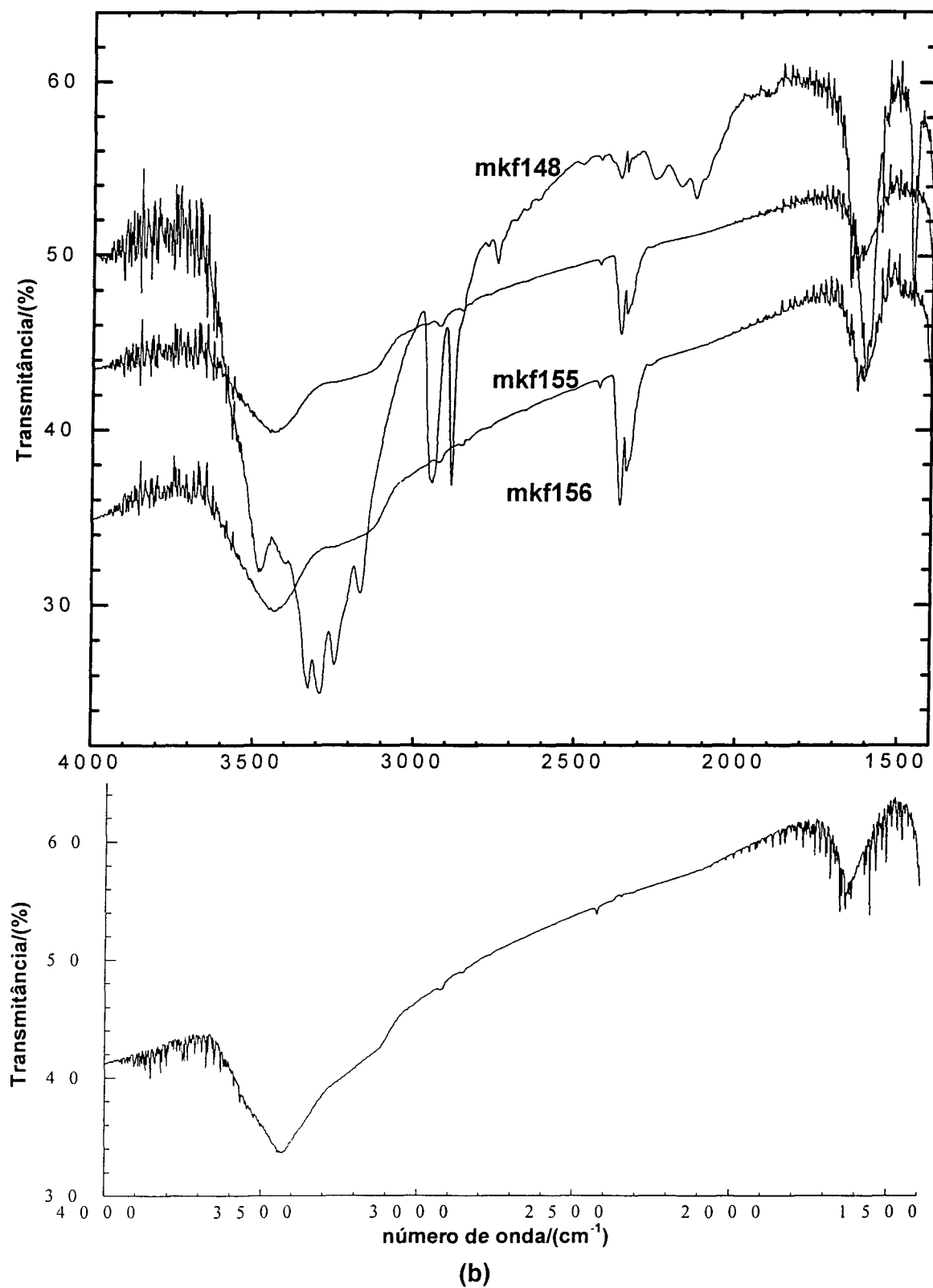


Figura E.9 – Ampliação III dos espectros de FTIR: (a) mkf148 (<Ni> puro), mkf155 (0,2:1), mkf156 (0,1:1); (b) birnessita de sódio (Nabirn6).

Apêndice F

Síntese do cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, amostra mkf117 [Wil29ZAAC] [Bra60HPIC] [Bra63HPIS]

Dissolveu-se 2,665 g de cloreto de cromo hexahidratado na menor quantidade de água possível, e sob esta solução se acrescentou 4,324 g de uréia (massa 20 % maior do que a necessária) e 3 gotas de HCl concentrado. Esta mistura foi transferida para uma cápsula de porcelana e deixada em banho maria sob 75 °C até que fosse formada uma crosta cristalina. Esta crosta cristalina foi dissolvida em uma pequena quantidade de água destilada a 50 – 60 °C, e depois filtrada em funil de Büchner. Este composto foi filtrado ainda quente, e quando o precipitado se depositava no aparato de filtração frio, foi necessário redissolvê-lo em mais água quente. O filtrado foi mantido sob repouso durante uma semana na geladeira e houve a formação de cristais aciculares de cor verde brilhante. A pureza foi aparentemente boa, não sendo necessário recrystalizá-los após se ter os separado da solução mãe com filtração a vácuo e secos a temperatura ambiente. Obteve-se 1,200 g do complexo desejado (mkf117), com rendimento de 21 %, considerando-se ter utilizado 10 mmol de cloreto de cromo hexahidratado com 60 mmol de uréia. Encaminhou-se esta amostra para medidas por difração de raios-X de pó e espectroscopia de infravermelho médio.

Intercalação do cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado

Foram realizados ensaios com três quantidades diferentes deste complexo de cromo(III), $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Veja os itens seguintes, onde antes dos procedimentos efetuados, calculou-se a quantidade de matéria necessária do complexo de cromo, $\langle \text{Cr} \rangle$, para substituir 0,1 íons sódio entre as lamelas do óxido de manganês do tipo $\delta\text{-MnO}_2$ (birnessita). Não se usou excesso de espécie convidada. Adotou-se a suposição de que havia somente 0,1 mol de íons sódio em termos de proporção para efeitos de cálculos para a fórmula $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$, resultando na massa molar de 89,235 g mol⁻¹. Fazendo-se que $n(\langle \text{Cr} \rangle) = 0,1 (\text{Na}_{0,1}\text{birn})$, onde n é a quantidade de matéria (mol). Para cada 0,5000 g de $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ (5,6032 mmol) utilizado, deveria-se gastar teoricamente 0,3209 g do $\langle \text{Cr} \rangle$ (0,5603 mmol), cuja massa molar é de 572,6790 g mol⁻¹.

Apêndice F

Ensaio 1 – Convidado <Cr> versus matriz 0,17:1

Pesou-se quantitativamente 0,5372 g de Nabirn6. Sobre esta foi adicionado 0,0934 g do <Cr>, cristais verdes brilhantes. Adicionou-se 20 mL de água destilada, agitou-se levemente, enquanto se observava o complexo extremamente solúvel na água. Deixou-se em repouso durante cinco minutos. Coletou-se uma porção para análise sob difração de raios-X com o código **mkf114**; então, lavou-se todo o conjunto com três vezes de água destilada, secou-se o sólido durante cinco dias a temperatura ambiente sobre uma plaquinha de vidro, sendo esta a amostra **mkf121**, “intercalado definitivo”.

Ensaio 2 – Convidado <Cr> versus matriz 0,28:1

Pesou-se quantitativamente 0,5288 g de Nabirn6. Sobre esta foi adicionado 0,1489 g do <Cr>. Adicionou-se 20 mL de água destilada, agitou-se levemente, sendo o complexo solúvel em água. Deixou-se em repouso durante cinco minutos. Coletou-se uma porção para análise sob difração de raios-X com o código **mkf113**; então, lavou-se todo o conjunto com três vezes de água destilada, secou-se o sólido durante cinco dias a temperatura ambiente sobre uma plaquinha de vidro, sendo esta a amostra **mkf120**.

Ensaio 3 – Convidados <Cr> e PoA⁺ versus matriz 0,06:0,19:1

Pesou-se 0,5002 g de Nabirn6. Sob esta foi adicionado 0,0323 g do <Cr>. Completou-se com 30 mL de água destilada para dissolver o complexo. Adicionou-se 20 mL do cátion propilamínio (PoA⁺) 0,1 mol.L⁻¹, agitou-se levemente para homogeneizar. Deixou-se em repouso durante cinco minutos. Coletou-se uma porção para análise sob difração de raios-X com o código **mkf115**; então, lavou-se todo o conjunto com três vezes de água destilada, secou-se o sólido durante cinco dias a temperatura ambiente sobre uma plaquinha de vidro, sendo esta a amostra **mkf122**. Encaminhou-se estas amostras para análise de difração de raios-X.

Apêndice F

Resultados - Cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O complexo desejado (mkf117) foi caracterizado. Mais adiante, vê-se porque este complexo de cloreto de hexauréiacromo(III) trihidratado, $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, não foi passível de ter uma boa espécie convidada (seu cátion $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$), tendo um dos motivos possíveis bem visível em seu difratograma, que mostra um pico em $11,620^\circ$ com d_{hkl} igual à $8,842 \text{ \AA}$ e outro em $16,005^\circ$ como $2 \theta_{\text{Bragg}}$ ima com d_{hkl} igual à $6,430 \text{ \AA}$, de acordo com a **Figura F.1**, que podem ter sido um dos motivos da reação incompleta de intercalação, atuando como interferentes.

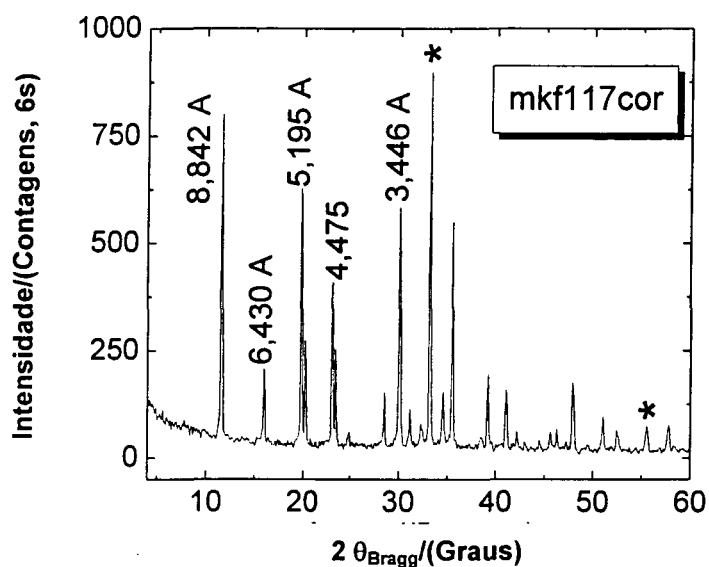


Figura F.1 – Difratograma mkf117 do $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Apêndice F

Resultados - Intercalação do cátion hexauréiacromo(III)

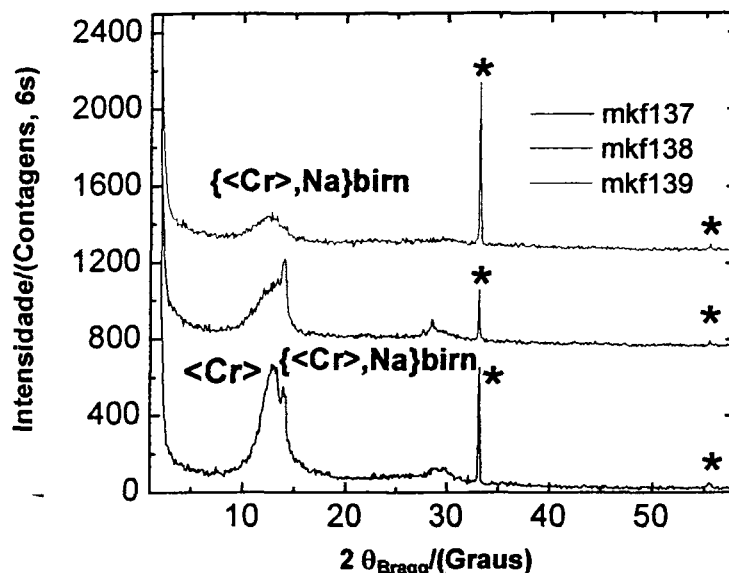


Figura F.2 – Difratomogramas dos ensaios para intercalação do cátion $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$, <Cr> , na $\text{Na}_{0,1}\text{birn}_6$, com as seguintes proporções das amostras: **mkf137** (=mkf134) 0,28:1; **mkf138** (=mkf135) 0,17:1; **mkf139** (=mkf136) 0,06:0,19:1 (com PEO). Ambas permaneceram 14 dias em repouso com a solução-mãe e depois foram lavadas com água destilada

Os resultados com o cátion complexo de cromo(III), nas tentativas de intercalação, não foram promissores, por isso seus difratogramas, só serão discutidos qualitativamente, como segue.

A **Figura F.2** serve para adiantar como esta intercalação falhou, diante de difratogramas com picos largos demais para se referir a um produto bem organizado em termos de cristalinidade adequada. Contudo pode-se analisar as amostras mkf137 a mkf139 que envolveram o cátion derivado do $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, <Cr> , na $\text{Na}_{0,1}\text{birn}_6$, onde os seguintes compostos, com as seguintes proporções em que foram sintetizados, se mantiveram 14 dias em repouso em contato com a solução-mãe e depois foram lavados com água destilada: **mkf137** (mkf134) 0,28:1; **mkf138** (mkf135) 0,17:1; **mkf139** (mkf136) 0,06:0,19:1. Os picos bifurcados indicam uma reação incompleta, formando-se apenas um sub-produto como uma “semi-intercalação”, representado aqui hipoteticamente como $\{\text{<Cr>}, \text{Na}\}\text{birn}$. Nesta reação não foi possível se formar qualquer produto de intercalação completa, pois nenhum pico apareceu em ângulos menores do que 10° , lembrando-se do difratograma do complexo de cromo que

Apêndice F

apresenta um pico característico em 11° com $8,84 \text{ \AA}$, conforme a **Fig. F.1**, que assim indica que um produto de intercalação deveria surgir com d_{hkl} maiores do que os observados na **Figura F.2**, definitivamente.

Resultados do ensaio 1 - Convidado <Cr> versus matriz 0,17:1

A **Fig. F.3** mostra os difratogramas para se analisar as possíveis reações de intercalação utilizadas que tinham grande probabilidade de ocorrerem com o cátion $[\text{Cr}^{(\text{III})}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$, <Cr>, na $\text{Na}_{0,1}\text{birn6}$, 0,17:1: o difratograma **mkf114cor** (amostra não lavada) só apresenta os próprios picos do <Cr> ($8,003 \text{ \AA}$) e da Nabirn6 separados, seguido pelo difratograma **mkf121cor** (amostra lavada e seca após 5 min de reação), que indica que a lavagem não serviu para mostrar ou desmascarar qualquer pico que pudesse estar sendo encoberto e fosse de interesse como produto de intercalação. O difratograma **mkf135** (amostra após 14 dias de reação) só mostra halo-amorfos que não são de interesse para expansão de espaçamentos interlamelares (d_{hkl}), nada passou de $8,66 \text{ \AA}$, ao contrário do esperado para a intercalação do cátion $[\text{Cr}^{(\text{III})}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$.

E no caso de se admitir um sub-produto de intercalação representado hipoteticamente como $\{\text{<Cr>, Na}\}\text{birn}$, o difratograma **mkf138** (**Figura F.2**) que é o **mkf135** após lavagem, mostra o primeiro pico bifurcado, com a segunda metade de maior intensidade do que a primeira metade do seu lado esquerdo. Isto pode significar que da representação hipotética dita acima, o <Cr> teria entrado em tão pequena quantidade no espaçamento interlamelar que uma quantidade muito pequena de íons sódio teria sido substituída (<1%), daí a resultante maior intensidade da segunda metade que está do lado direito deste pico, referindo-se somente à matriz Nabirn6 , que teve pequeníssima quantidade de cátions trocados, como se fosse $\{\text{<Cr>}_{0,01}, \text{Na}_{0,09}\}\text{birn}$, em vez de $\text{<Cr>}_{0,1}\text{birn}$, que seria o produto de intercalação ideal, onde os 0,1 mol de íons sódio supostamente presentes seriam trocados 100% no espaço interlamelar da Nabirn6 ..

Apêndice F

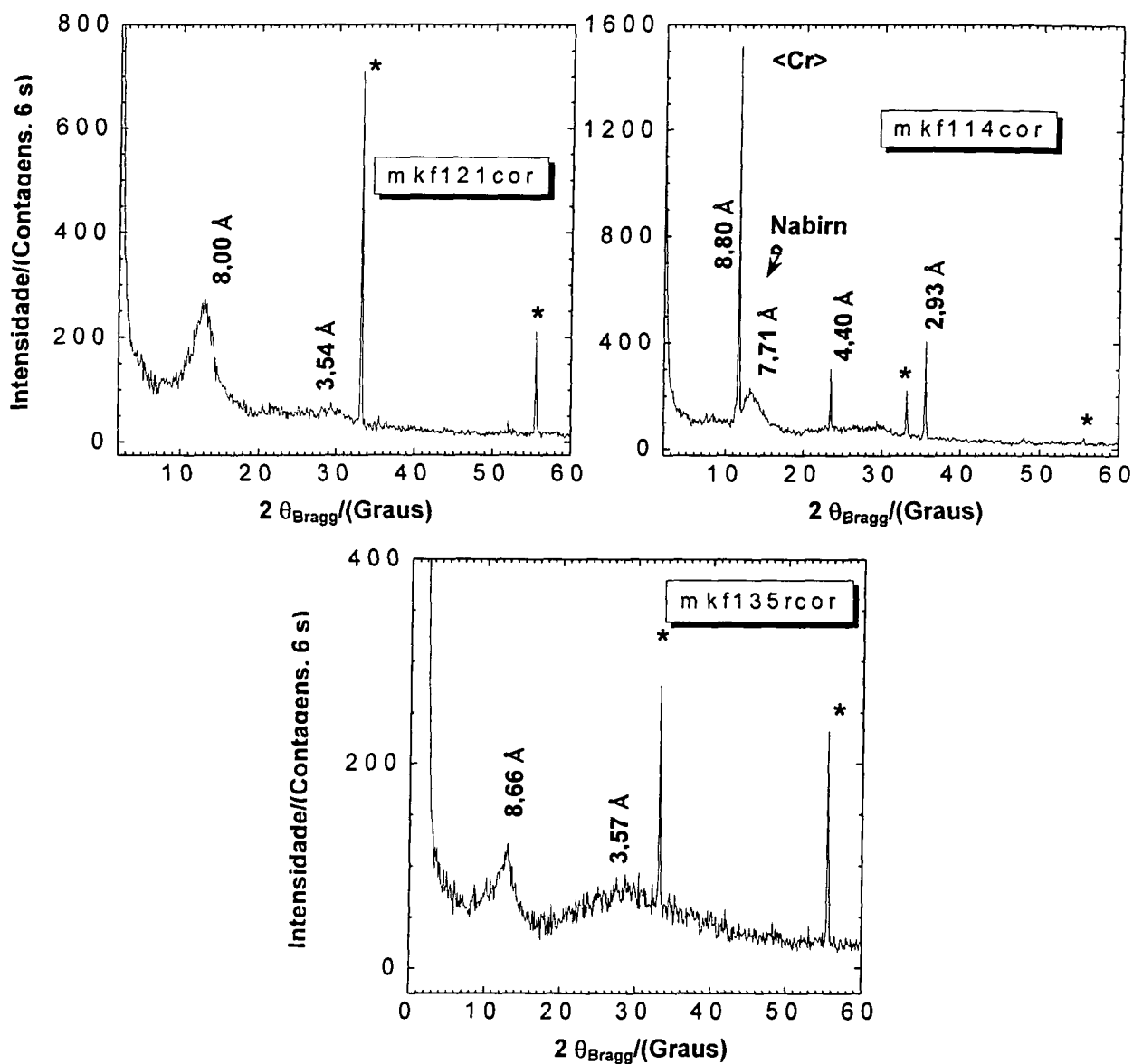


Figura F3 – Difrátogramas do ensaio 1 para intercalar o cátion $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$ na $\text{Na}_{0.1}\text{birn6}$, 0,17:1: **mkf114cor** é a mistura propriamente dita; **mkf121cor** é o mkf114 após lavagem com água destilada; **mkf135** é o próprio mkf114 após 14 dias de repouso em contato com a solução-mãe.

Apêndice F

Resultados do ensaio 2 - Convidado <Cr> versus matriz 0,28:1

O insucesso deste método de intercalação está bem claro no item que mostra o difratograma **mkf137cor** (Figura F.2). As mesmas justificativas também servem para as falhas dos difratogramas das Figuras F.3 e F.4, onde o difratograma **mkf113cor** (amostra não lavada), na Figura F.4, mostra a situação da mistura em seus primeiros instantes, onde é possível visualizar claramente o pico referente ao d_{hkl} do complexo de cromo(III) convidado assim como o da matriz Nabr₆, do seu lado direito.

Após subsequente lavagem após cinco minutos de reação, conforme mostrado pelo difratograma **mkf120cor** (Figura F.4), a reação ainda é incompleta, como pode ser visto pela origem do pico bifurcado. É como se as espécies em contato não houvessem formado ligações de van der Waals. Então, surge a suposição de acordo com o difratograma **mkf134rcor** (amostra após 14 dias de reação, Figura F.4), apesar de seu halo-amorfos presentes, que após lavagem (difratograma **mkf137rcor**, Figura F.2) revelou que a reação ainda estava incompleta, pois o produto de intercalação esperado <Cr>birn não foi formado, e talvez um sub-produto hipotético, {<Cr>,Na}birn. Por isso, não se continuou a adotar este complexo.

Mesmo após tanto tempo de reação, a intercalação foi incompleta demais: mantiveram-se picos largos nos difratogramas de raios-X.

[Bra60HPIC] BRAUER, G.; Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Ferdinand: Stuttgart, Germany, 1960, vol.2, p.1359;

[Bra63HPIS] BRAUER, G.; Handbook of Preparative Inorganic Synthesis, Academic Press: New York, 1963, vol.1, p. 186;

[Wil29ZAAC] WILKE-DÖRFURT, E.; NIEDERER, K.; Z. Anorg. Allg. Chem.: 1929, 184, p. 150.

Apêndice F

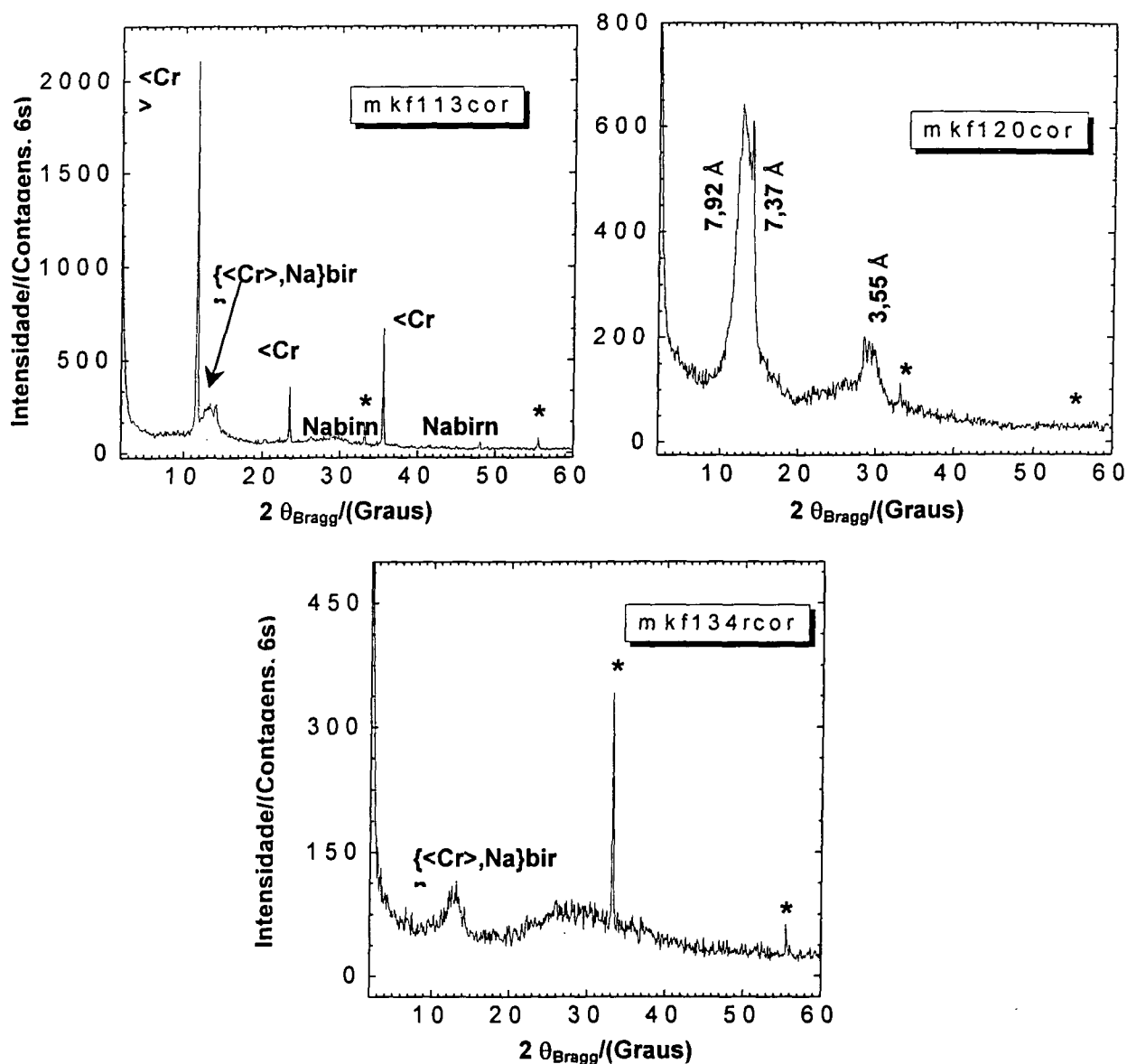


Figura F.4 - Difrátogramas do ensaio 2 com o cátion $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6]^{3+}$ na $\text{Na}_{0,1}\text{birn}_6$, 0,28:1: **mkf113cor**, mistura propriamente dita; **mkf120cor** é o mkf113 lavado com água destilada; **mkf134rcor** (=mkf113 após 14 dias).

Apêndice G

Síntese do nitrato de bis(tiouréia)prata(I),



amostra mkf141 (e mkf140, quando foi lavada com álcool etílico)

Pesou-se 0,4747 g de AgNO_3 que foi dissolvido em 25 mL de água destilada, resultando em 3 mmol. Sobre esta solução $0,12 \text{ mol L}^{-1}$ recém-preparada se adicionou, gota a gota, uma solução de tiouréia (Tu) $0,89 \text{ mol.L}^{-1}$ (0,3392 g de Tu dissolvido em 50 mL de água destilada, resultando numa quantidade de matéria de Tu igual a 5 mmol presentes nesta outra solução recém-preparada).

As massas molares utilizadas para cálculos foram de 169,8740 e $76,1226 \text{ g mol}^{-1}$, para o AgNO_3 e a Tu, respectivamente.

Filtrou-se a mistura sob vácuo. O sólido obtido foi branco e caracterizado por difração de raios-X com o código **mkf141**. Após ser lavado três vezes com etanol P.A., foi denominado **mkf140**, e **mkf143** quando não deixado mais do que um minuto em contato com a água-mãe em tubo de ensaio (apresentou cor branco leitoso).

Foi importante perceber que quando a tiouréia era adicionada rapidamente, e não gota a gota, formava-se após uma fase de cor branca, um precipitado que de marrom passava rapidamente para preto, sendo o óxido de prata formado indesejavelmente, e também quando em repouso por muito tempo (mais que 5 minutos), em temperatura ambiente, depositou-se indesejavelmente prata zero (Ag^0) nas paredes do tubo de ensaio. Notando-se isso, passou-se a armazenar a solução-mãe contendo AgNO_3 e Tu, em geladeira, sob $\pm 5^\circ\text{C}$, e após quase uma semana em geladeira, uma solução-mãe incolor deixou que se formassem perfeitos cristais pontiagudos incolores de quase um centímetro de comprimento, porém cristais muito frágeis.

Sabendo-se que quando a Tu é adicionada sob o AgNO_3 gota a gota, forma-se um sólido branco leitoso, e quando toda a solução preparada aqui descrita foi lentamente toda adicionada sob a solução de AgNO_3 , a mistura ficou incolor, foi necessário armazená-la sob resfriamento, a fim de que se formassem cristais pontiagudos, por acaso inesperadamente observados (pois a literatura não comentou a necessidade desta etapa). Contudo, nunca se deve inverter a ordem destes reagentes, pois a formação do óxido de prata preto é imediata e indesejável para a formação do complexo. A temperatura também deve ser controlada assim como a velocidade em que se adiciona a Tu.

Apêndice G

Os cristais incolores pontiagudos, comentados por El-Etri et al. [EIE91ICA], são impressionantes e de boa característica metálica. Cita-se aqui ainda, neste trabalho de dissertação, que estes autores não comentaram de nenhuma forma sobre a obrigatoriedade da temperatura controlada para a obtenção do complexo e que os reagentes usados por eles foram invertidos talvez propositadamente, levando os leitores, não alertados, a formarem óxido de prata e não o complexo desejado, como aqui descrito. De qualquer forma, sob resfriamento, o complexo foi obtido e estável.

Intercalação do cátion bis(tiouréia)prata(I), $[Ag^I(SCN_2H_4)_2]^+$

A partir de uma pequena alíquota do complexo de prata(I), $<Ag>$, sintetizado, procedeu-se a uma intercalação não quantitativa, apenas para fins de ensaios para avaliar a situação e o comportamento deste complexo derivado de um reagente tão sensível ao calor que é o nitrato de prata.

Deste modo, adicionou-se 0,5 mL do complexo branco leitoso produzido em solução e este foi adicionado imediatamente após sua síntese e lavagem com etanol (**mkf143**, semelhante a **mkf141**), para evitar a oxidação do íon prata ou redução a prata zero, sobre cerca de 1 mL da Nabirn6 assim umedecida. Esta amostra foi denominada **mkf144**. Após lavagem com três porções de água destilada, esta última amostra foi denominada **mkf145**.

Resultados – Nitrato de bis(tiouréia)prata(I)

A **Fig. G.1** mostra difratogramas referentes ao nitrato de bis(tiouréia)prata(I), $[Ag^I(SCN_2H_4)_2]NO_3$, sintetizado, onde o item (a) desta figura indica a amostra **mkf141cor** ($AgNO_3$ 0,117 mol.L⁻¹ + Tu sólida 0,2238 g, na razão de 1:0,44 em massa, note seus picos de difração característicos; (b) mostra **mkf140cor**, solução tiouréia (Tu) adicionada à solução $AgNO_3$, seguida de lavagem imediata com álcool etílico. O pico característico deste complexo de prata(I), $<Ag>$, é aquele em 7,442° como ângulo de Bragg a largura a meia altura (lma) do pico lhe conferindo o valor de d_{hkl} de 13,800 Å, derivado do de 11,100 Å, que desapareceu devido à lavagem. O etanol serviu para remover o excesso de Tu (11,100 Å), e permitindo que somente o essencial fosse consumido pelo nitrato de prata em solução, sendo que o complexo formado é insolúvel em etanol, e parcialmente solúvel em água.

Apêndice G

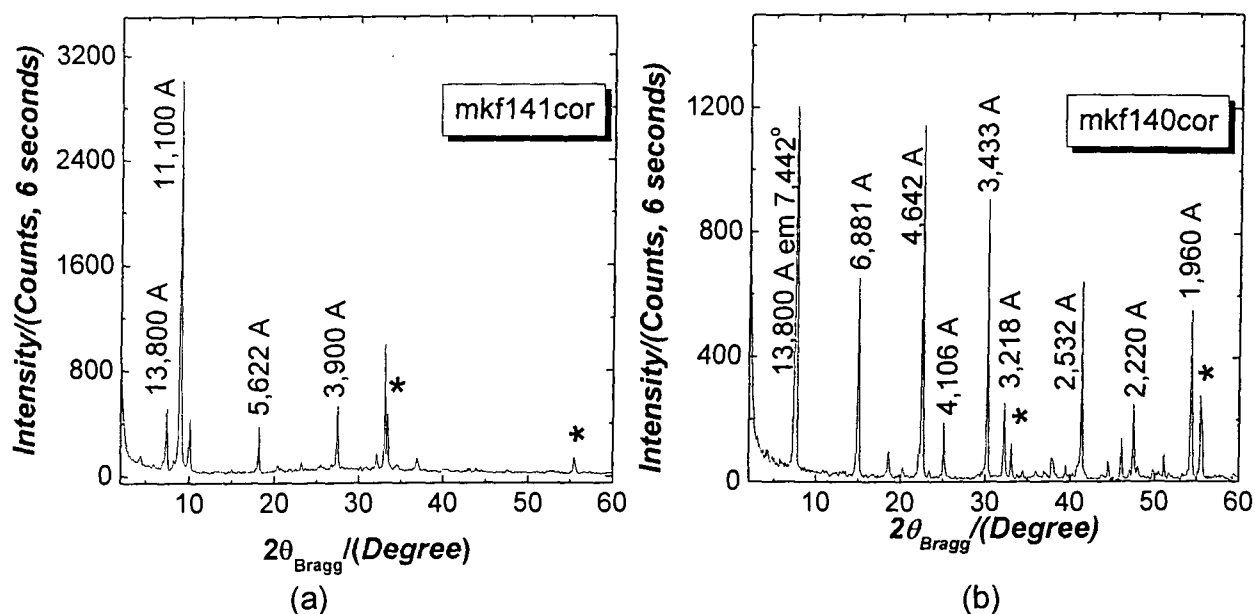


Figura G.1 – Difratomogramas nitrato de bis(tiourea)prata(I), $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_2]\text{NO}_3$: (a) mkf141cor (AgNO_3 0,117 mol L^{-1} + Tu sólida 0,2238 g, razão 1:0,44); (b) mkf140cor (solução Tu adicionada à solução AgNO_3 , após lavagem com álcool etílico P.A.)

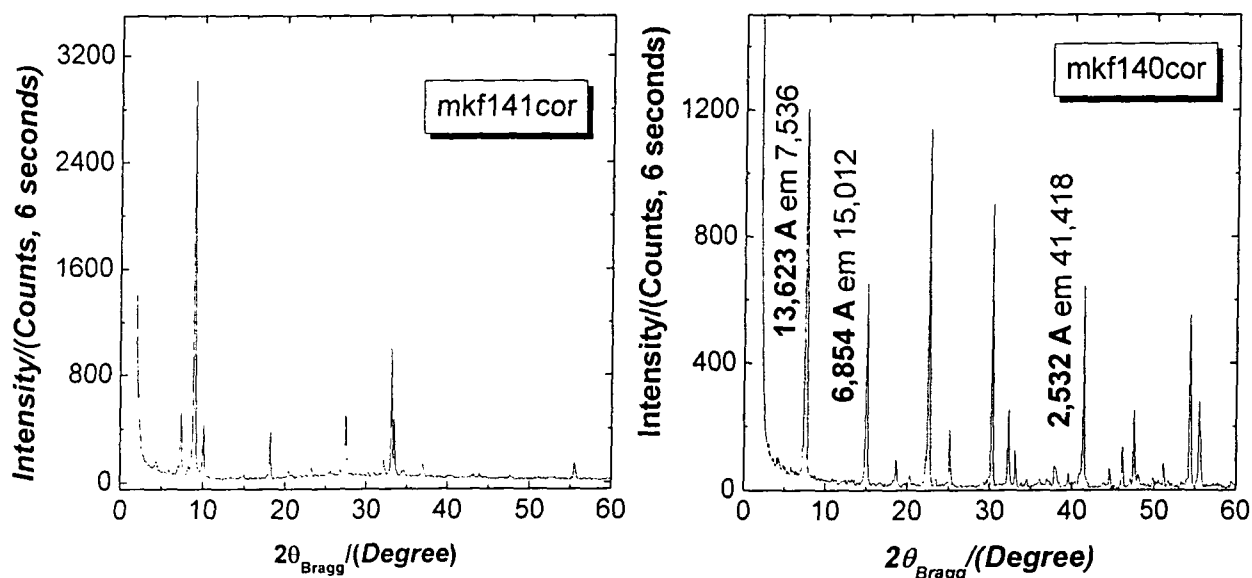


Figura G.2 – Difratomogramas dos complexos primordiais de nitrato de bis(tiourea)prata(I), derivado de AgNO_3 0,12 mol. L^{-1} com Tu sólida (0,2238 g): **mkf141cor** é o complexo puro propriamente dito e **mkf140cor** é o primeiro lavado com etanol. Picos intensos característicos com d_{hkl} igual a 13,623 Å e 2,532 Å.

Apêndice G

Resultados – Intercalação do cátion bis(tiouréia)prata(I), $[Ag^I(SCN_2H_4)_2]^+$

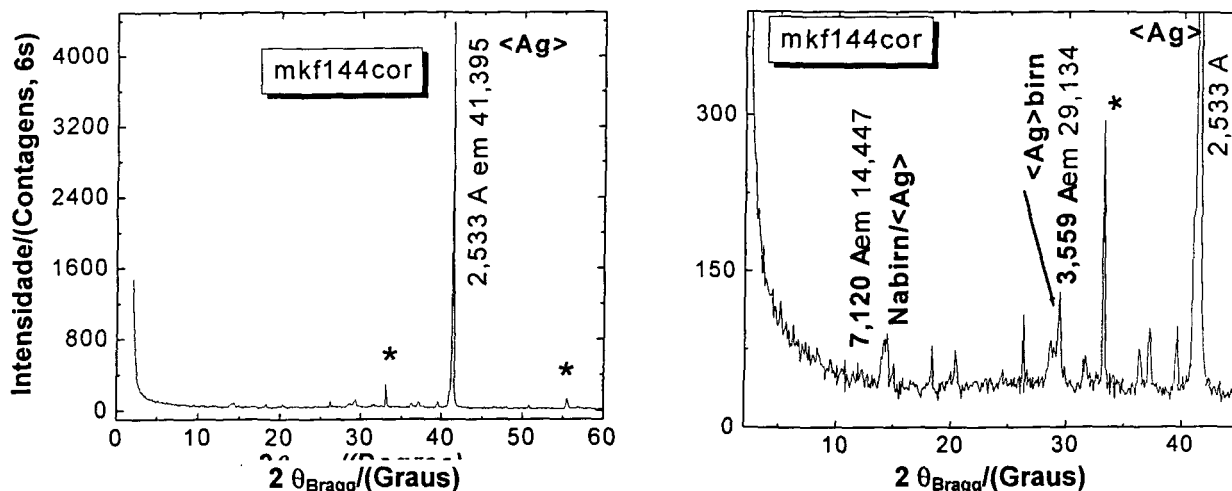


Figura G.3 – Difratomogramas do ensaio de intercalação do mkf143 (<Ag>) com a Nabir6, sem lavagem.

A **Fig. G.2** indica difratogramas dos complexos primordiais de nitrato de bis(tiouréia)prata(I), $[Ag^I(SCN_2H_4)_2]NO_3$, <Ag>, derivado de $AgNO_3$ 0,12 mol.L⁻¹ com Tu sólida (0,2238 g): **mkf141cor** é o complexo puro propriamente dito e **mkf140cor** é o primeiro lavado com etanol, como já dito. Repare nos dois picos bem intensos característicos com d_{hkl} igual a 13,623 Å em 7,536° e 2,532 Å em 41,418° como $2\theta_{Bragg}$ $_{lma}$, este último, característico do complexo de prata(I), é novamente observado nos difratogramas **mkf144cor** e **143cor**, da **Fig. G.4**. Contudo, a birnessita de sódio, difratograma mkf165corr desta última figura, também apresenta um pico referente à difração de um de seus planos característicos, em 41,618° com d_{hkl} igual a 2,519 Å, mas que é bem menos intenso do que o do complexo de prata(I) sintetizado.

A **Fig. G.4** mostra os difratogramas sobre provável intercalação do cátion $[Ag^I(Tu)_2]^+$. O difratograma **mkf145cor** mostra que pode ter ocorrido intercalação completa (não há picos bifurcados, exceto no **mkf144**, onde a reação ainda estava se processando), pois houve uma inversão na intensidade dos picos com 7,047 Å (I_{lma} = 122 contagens) e 3,519 Å (I_{lma} = 279 contagens) quando são comparados com as intensidades de seus precursores <Ag>, mkf143cor, 228 e 195 contagens, e Nabir6, 1176 e 534 contagens, mkf065corr, respectivamente, para os picos com cerca de 7 Å e 3,5 Å, contudo não houve expansão do d_{hkl} esperada. O pico com 3,519 Å, devido à

Apêndice G

sua intensidade bem superior às já existentes no próprio difratograma mkf145cor, pode ser do intercalado $\langle \text{Ag} \rangle \text{birn}$.

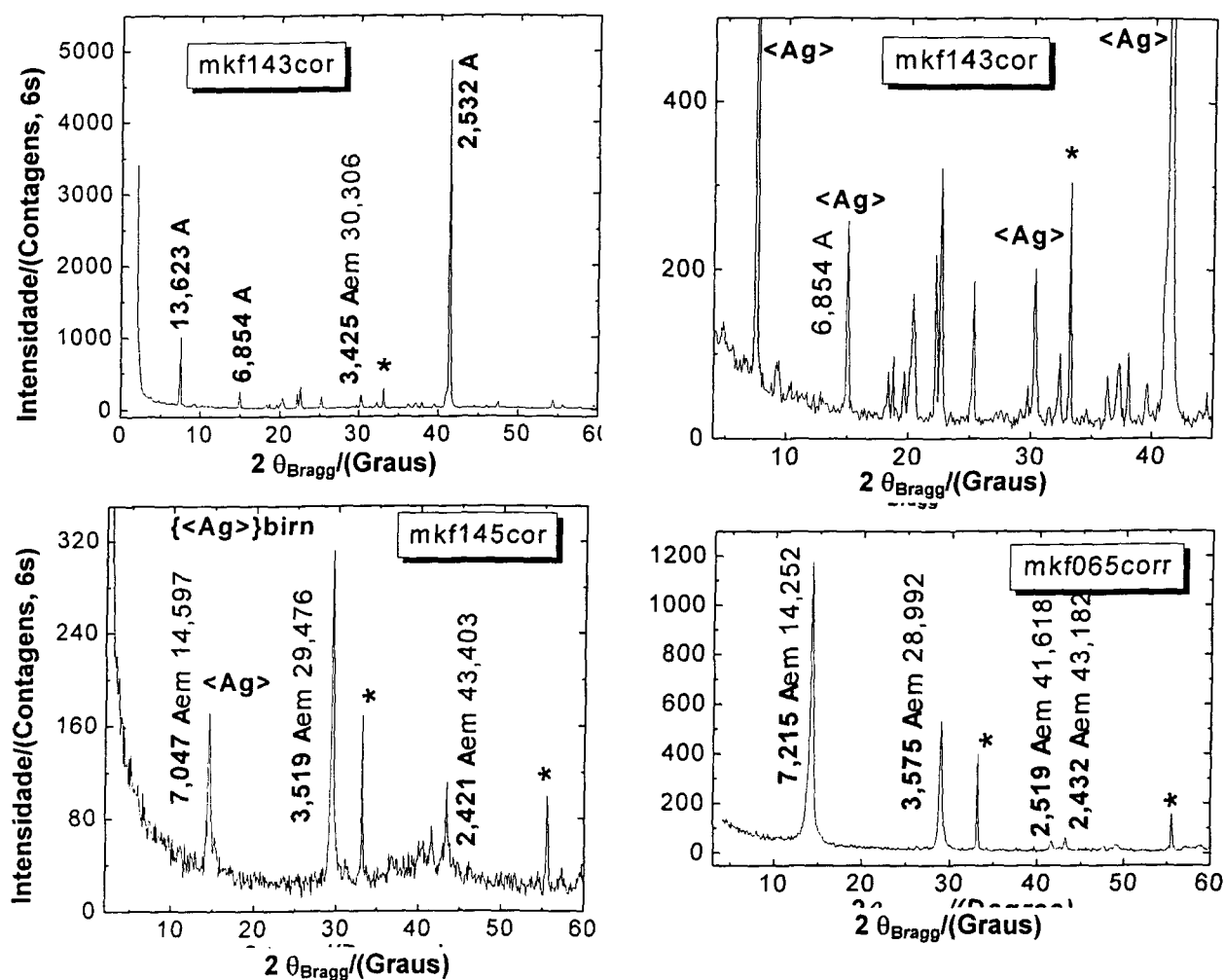


Figura G.4 – Difratogramas da intercalação do cátion $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{Tu})_2]^+$: **mkf143cor** ($[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{Tu})_2]\text{NO}_3$ lavado com etanol); **mkf144cor** é a mistura de intercalação em solução 0,5 mL (mkf143) com 1 mL Nabirn supersaturada; **mkf145** é o mkf144 lavado com água destilada; **mkf165** é a Nabirn6.

[Eie91ICA] EL-ETRI, M.M.; SCOVELL, W.M.; Raman, infrared and proton magnetic of silver(I) complexes of dimethyl sulfide and thiourea, *Inorganica Chimica Acta*: 1991, 187, p. 201 – 206.

Apêndice H

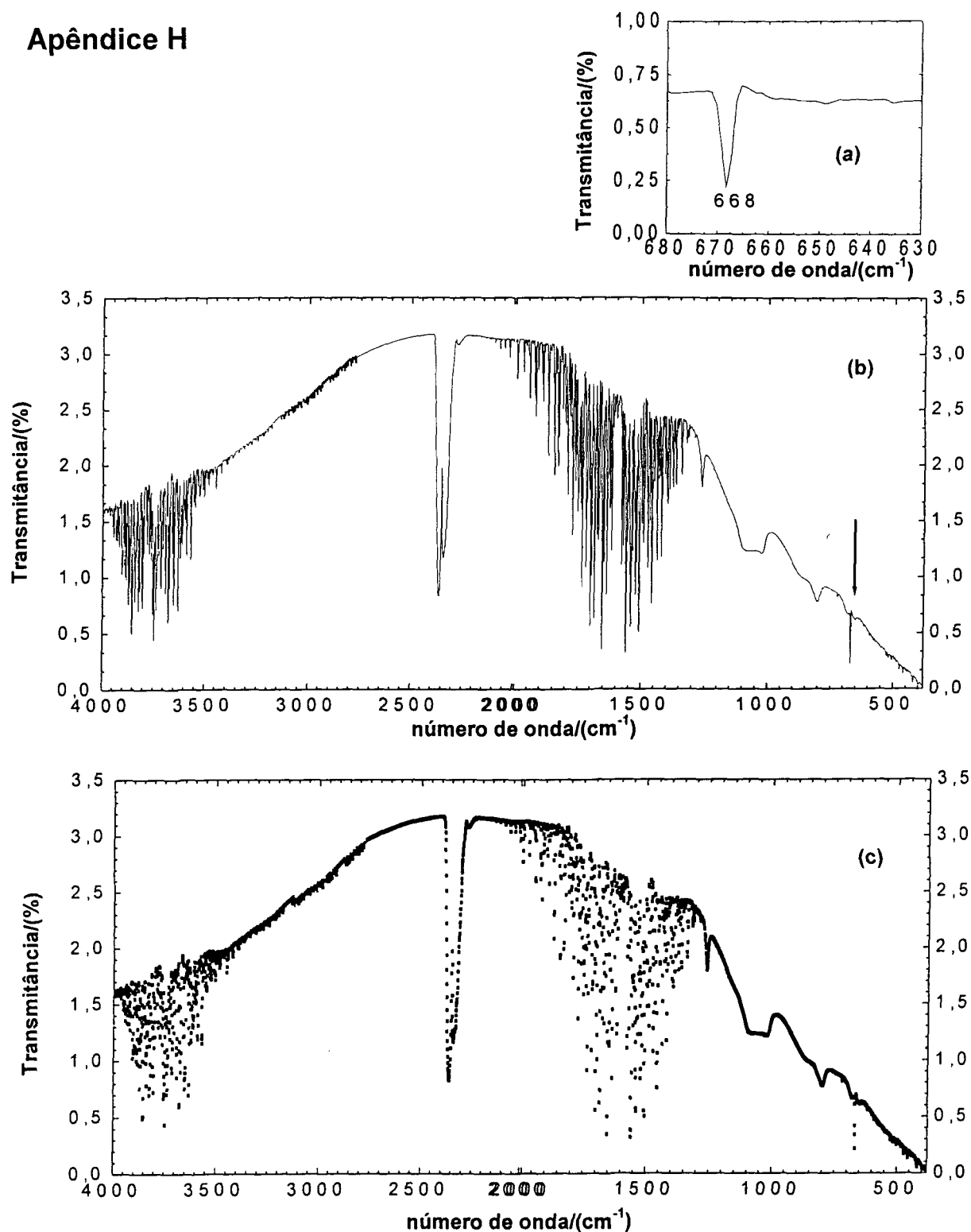


Figura H.1 – Espectros de FTIR do ar como *background*: (a) ampliação da faixa onde se encontra um ruído ou banda interferente, em 668 cm^{-1} , (b) e (c) são o mesmo espectro, porém com linha e pontos, respectivamente.

Obs.: A “banda” em 668 cm^{-1} pode ser proveniente de contaminação da atmosfera de trabalho, pois dois equipamentos diferentes de FTIR (Bomen e Bio-Rad) a detectaram.

Apêndice I

Intercalação do cátion propilamínio (PoA^+)

O sal hidrocloreto de propilamina, 99 %, já estava pronto comercialmente (Aldrich), por isso não se exigiu titulação para a obtenção do respectivo sal de propilamina. Então, procedeu-se às seguintes intercalações nas Nabirn e Cabirn, após ter sido preparada uma solução de 200 mL de PoA^+ (sal $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$) $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Intercalação do cátion propilamínio (PoA^+) na Nabirn

Assim como no item anterior não se usou nem excesso de espécie convidada, adotando-se a suposição de que havia somente 0,1 mol de íons sódio em termos de proporção para efeitos de cálculos para a fórmula $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$, resultando na massa molar de $89,235 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Fazendo-se que $n(\text{PoA}^+) = 0,1 (\text{Na}_{0,1}\text{birn})$, onde n é a quantidade de matéria, mol. Pesou-se 0,2429 g de Nabirn, que foi adicionada a 2,2 mL de PoA^+ $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Completou-se com mais 20 mL de água destilada, foi agitada manualmente por dois minutos, mantida sob repouso e denominada **mkf098**. Após ser lavada duas vezes com água destilada foi nomeada **mkf103**.

Intercalação do cátion metilamínio (MeA^+)

O sal hidrocloreto ou cloridrato de metilamina já estava pronto comercialmente (Aldrich), por isso não se exigiu titulação para a obtenção do respectivo sal de metilamina. Procedeu-se às seguintes intercalações na Nabirn, após ter sido preparada uma solução de 200 mL de MeA^+ (sal $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$) $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Intercalação do cátion metilamínio (MeA^+) na Nabirn

Usou-se um excesso de apenas três vezes a quantidade de matéria da espécie convidada em relação à espécie hospedeira (Nabirn_6). Adotou-se a suposição de que havia somente 0,1 mol de íons sódio em termos de proporção para efeitos de cálculos para a fórmula $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$, resultando em $89,235 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Fazendo-se que $n(\text{MeA}^+) = 0,3(\text{Na}_{0,1}\text{birn})$, onde n é a quantidade de matéria, mol. Pesou-se 0,5453 g de Nabirn úmida, que foi adicionada a 17,3 mL de MeA^+ $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, de acordo com o excesso de três vezes. Considerando-se a massa molar do íon metilamínio de $67,52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Completou-se com mais 20 mL de água destilada, o meio reacional foi mantido sob repouso cinco dias e a amostra foi denominada **mkf091**. Após ser lavada três vezes com água destilada foi nomeada **mkf092**.

Apêndice I

Resultados – Intercalação do cátion propilamínio (PoA^+)

Sem a necessidade de se obter sal por titulação, conforme o procedimento descrito, partiu-se para as intercalações deste cátion menor do que o íon hexilamínio, que também foi promissora, mas que obteve d_{hkl} um pouco menores. Este composto só foi utilizado porque não se sabia que o íon hexilamínio só iria intercalar perfeitamente após dois meses de reação.

Então, procedeu-se às intercalações na Nabir_6 , após ter sido preparada uma solução de PoA^+ (sal $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, isto é, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

A **Figura I.1** mostra que houve sucesso em termos de intercalação, porém o espaçamento interplanar basal da matriz precursora foi colapsado em virtude de se manter uma contração perceptível, pelo motivo de que íons propilamínio serem menores do que hexilamínio, e por isso foram incapazes de expandir adequadamente o d_{hkl} para valores esperados para se poder trocar por cátions maiores. O mesmo ocorreu para íons metilamínio inevitavelmente.

Neste caso, a **Figura I.1** registra a tentativa de intercalação do cátion PoA^+ na matriz $\text{Na}_{0,1}\text{bir}_6$, onde o difratograma da amostra **mkf098**, apresenta claramente o cátion presente no meio reacional em cerca de 11° , enquanto que após lavagem (**mkf103**) ele desapareceu. Não houve intercalação. Então, estes produtos não foram adequados para intercalações futuras de cátions maiores.

No entanto, com o íon metilamínio, é possível se observar em alguns de seus difratogramas um pico próximo de 11° como $2 \theta_{\text{Bragg}}$, onde pode ser mais perceptível uma pequeníssima expansão, após grande tempo de contato dos precursores no meio reacional. Veja isso mais adiante.

Apêndice I

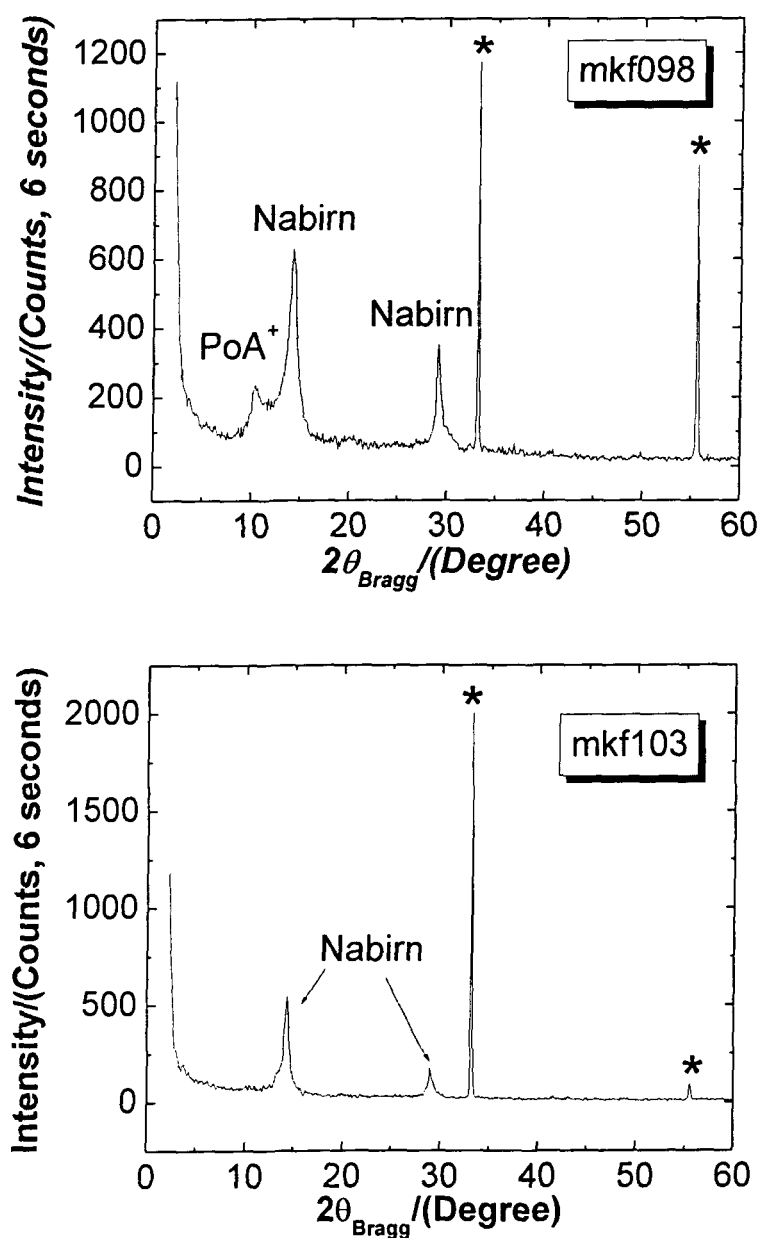


Figura I.1 – Tentativa de intercalação do cátion PoA^+ na matriz $\text{Na}_{0,1}\text{birn6}$. Difrátograma da amostra **mkf098**, apresenta claramente o cátion presente no meio reacional em 11° , com 9,34 Å, enquanto que após lavagem (**mkf103**) ele desapareceu.

Apêndice I

Resultados – Intercalação do cátion metilamínio (MeA^+)

A **Figura I.2** mostra que houve sucesso, conforme demonstrado pelo difratograma **mkf092cor**, onde há um pico em 12° , com $8,56 \text{ \AA}$, referente ao cátion metilamínio, mas em maior quantidade e de maior intensidade, apresenta-se a própria matriz Nabirn. É evidente que a intercalação ocorreu, mas poderia ser melhor, pois a reação não foi completa, assim como quase a reação da amostra **mkf123**, do intercalado $\{\text{HeA}\}\text{birn6}$ descrito no corpo desta dissertação.

Assim, a **Figura I.2** confirma que para a amostra mkf092 a reação não foi completa, porque em vez de existir somente um pico referente ao produto intercalado final numa posição deslocada das iniciais dos precursores para ângulos de Bragg menores, os dois picos dos precursores se mantiveram; inclusive, nem todos os íons metilamínio foram capazes de substituir todos os íons sódio interlamelares, indicando uma reação incompleta a partir do momento em que há um ou quase um pico bifurcado. Isto é indesejável para fins de substituição por cátions maiores, pois não há nem espaçamento interlamelar suficiente, nem troca-catiônica completa para impedir interferentes nas próximas reações.

Talvez, isto tenha ocorrido devido ao fato de que, por não ter sido feito nenhuma análise quantitativa para se determinar quantos íons sódio estavam presentes no espaçamento interlamelar, a suposição para cálculos estequiométricos, para inserir ou evitar excesso de convidado, como 0,1 foi falha. Mas pelo menos, no caso da íon hexilamínio funcionou (mkf123) e também com complexos de cobalto(III), mkf108 e mkf109, sem excesso de convidado, e sim de matriz, os cálculos estequiométricos que usaram a suposição de haver 0,1 mol de íons sódio que deviam ser substituídos 100% (como $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$), a intercalação foi um sucesso efetivamente.

Apêndice I

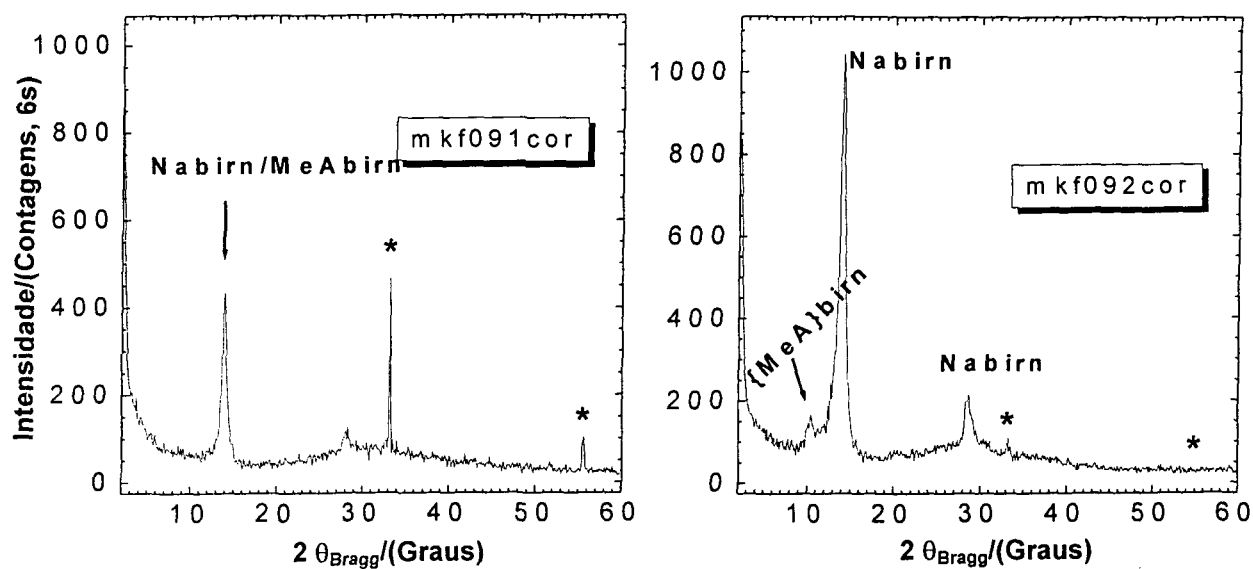


Figura I.2 – “Semi-intercalação” do íon metilamônio na matriz de $\text{Na}_{0,1}\text{birn}_6$ na proporção de 3:1, o difratograma mkf092cor, que era o mkf091cor até ser lavado, permitiu se observar uma reação de intercalação um tanto incompleta.

Apêndice J

Intercalação da Octadecilamina e seu respectivo sal octadecilamínio (OdA^+)

➤ Intercalação do OdA^+ na Cabir por fusão – via seca

A birnessita contendo cálcio foi preparada, com os íons sódio dando lugar para os íons cálcio divalentes. Pesou-se 2,5304 g de cloreto de cálcio e 0,4335 g da Nabir⁶. Estes reagentes foram misturados num béquer de 100 mL, e a estes foi adicionado 50 mL de água destilada. O meio reacional foi agitado manualmente de maneira suave, e foi mantido sob repouso durante 15 minutos. A partir deste meio reacional foram retiradas alíquotas de cerca 10 mL, em tubos de ensaio, e cada uma foi submetida aos seguintes procedimentos variados (baseados e adaptados na literatura citada por Capková et al. [Cap02JCIS]).

A octadecilamina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$, utilizada foi da marca Merck-Schuchardt, de pureza maior que 95%, e ponto de fusão determinado de 52 – 56 °C.

Procedimento para a alíquota 1 – Intercalação de 0,14 g de OdA^+ (79 °C)

Aqui a proporção em termos de massa sugere 2:1, para OdA^+ e Cabir⁶, respectivamente. Adicionou-se 0,1378 g de octadecilamina sob cerca de 10 mL da Cabir recém-preparada. Aqueceu-se em mufla durante 6 horas sob uma temperatura de 79 °C, que ao final do processo se estabilizou em 82 °C. Tudo foi macerado para melhor homogeneizar. O sólido obtido foi de cor cinza amarronzado e denominado **mkf083**, verificado por difração de raios-X. O que foi lavado três vezes com água destilada quente apresentou aspecto de gel branco e óxido de manganês ocre a cinza, **mkf086**.

[Cap02JCIS] CAPKOVÁ, P.; POSPÍSIL, M.; WEISS, Z.; MALÁC, Z.; SIMONÍK, J.; Intercalation of octadecylamine into Montmorillonite, Molecular Simulations and XRD Analysis, Journal of Colloid and Interface Science: 2002, 245, p. 126 – 132;

Apêndice J

Procedimento para a alíquota 2 – Intercalação de 0,08 g de OdA^+ (79 °C)

Aqui a proporção em termos de massa foi 1:2, para OdA^+ e Cabirn6, respectivamente. Adicionou-se 0,0809 g de octadecilamina sobre cerca de 10 mL da Cabirn6 recém-preparada. Aqueceu-se em mufla durante 6 horas sob uma temperatura de 79 °C, que ao final do processo se estabilizou em 82 °C. Tudo foi semi-macerado. O sólido obtido foi o **mkf082**, verificado por difração de raios-X.

Procedimento para a alíquota 3 – Intercalação de 0,11 g de OdA^+ (150 °C)

Aqui a proporção em termos de massa foi 2:1, para OdA^+ e Cabirn6, respectivamente. Adicionou-se 0,1138 g de octadecilamina sobre cerca de 10 mL da Cabirn6 recém-preparada. Foram mantidos sob repouso durante 24 horas e depois aquecidos em mufla durante 6 horas sob uma temperatura de 150 °C. O sólido obtido foi denominado **mkf085**, também verificado por difração de raios-X.

➤ Intercalação do OdA^+ na Nabir por via úmida

Quando a Nabirn6 está úmida, ela apresenta também a fase tipo-buserita com 10 Å. Então, neste caso não havia necessidade de se continuar trabalhando com a Cabirn6 mais resistente a temperaturas superiores a 60 °C. O método aqui utilizado não ultrapassou além dos meios em solução abrangidos pela via úmida. Seguem-se as diversas etapas.

Preparação do íon octadecilamínio (OdA^+)

Preparou-se 100 mL de uma solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo o íon octadecilamínio (que por a octadecilamina ser precipitada em metanol quando titulada com ácido sulfúrico, a titulação não era um método viável). Então, partiu-se para o tratamento com água quente junto com ácido clorídrico 37%. Assim, adicionou-se 100 mL de água destilada quente e 0,83 mL de HCl concentrado (37%) sob 2,6952 g de octadecilamina 95%. Formou-se uma espécie de gel branco perolado brilhante (**mkf075**). Este procedimento foi baseado na e adaptado para óxidos de manganês a partir do artigo de Kaempfer et al. [Kae02P].

Apêndice J

A octadecilamina, **mkf079**, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$, utilizada ainda foi da marca Merck-Schuchardt, de pureza maior que 95%, e ponto de fusão determinado de 52 – 56 °C.

Intercalação do íon octadecilamínio sem excesso

Calculou-se o volume necessário da solução com íon octadecilamínio (OdA^+), cuja quantidade de matéria fosse equivalente na proporção 1:1 em relação à quantidade de matéria do óxido de manganês tipo-birnessita de sódio (Nabir6), supondo-se haver 0,1 mol de íons sódio intercalados entre as lamelas deste óxido de manganês. Para aperfeiçoamento dos ensaios, foi necessário fragmentar este procedimento em dois, com rotas alteradas.

Intercalado na forma de gel por agitação magnética – OdA^+ 1

Considerando-se a massa molar da $\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_2$ como $89,235 \text{ g.mol}^{-1}$, supondo-se 0,1 mol de Na^+ sendo substituídos por 0,1 OdA^+ , em termos de quantidade de matéria, calculou-se que um volume de 31,6 mL de OdA^+ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ seria necessário, quando se pesou 0,2839 g da Nabir6. Assim, adicionou-se esta quantidade de Nabir6 sobre este volume de OdA^+ pré-aquecido a $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Manteve-se este meio reacional sob agitação magnética durante 2 horas, depois em repouso por quatro dias. Formou-se um gel branco contendo flocos ou pontos pretos, ambos com consistência de “flan”, quase como um colóide (veja a Fig. J.a abaixo). Esta amostra foi aquecida a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para facilitar se preparar a placa submetida a difração de raios-X sob o código **mkf072**, também foi aquecida durante 10 minutos a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (**mkf068**), lavada duas vezes com água destilada (**mkf073**), e após quatro meses (120 dias) sob contato com a água-mãe, já não tinha mais o aspecto de gel e sim uma solução normal homogênea de cor marrom claro, sendo assim lavada dez vezes com água destilada e submetida a difração de raios-X com o código **mkf125**.

[Kae02P] KAEMPFER, D.; THOMANN, R.; MÜLHAUPT, R.; Melt compounding of syndiotactic polypropylene nanocomposites containing organophilic layered silicates and in situ formed core/shell nanoparticles, **Polymer**: Freiburg, Germany, 2002, 43, p. 2909-2916.

Apêndice J

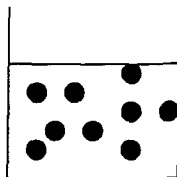


Figura J.a - Aspecto do possível produto de intercalação OdA1birn.

Intercalado na forma de solução homogênea sob repouso – OdA^+ 2

Considerando-se a massa molar da $\text{Na}_{0,1}\text{MnO}_2$ como $89,235 \text{ g.mol}^{-1}$, supondo-se $0,1 \text{ mol}$ de Na^+ sendo substituídos por $0,1 \text{ OdA}^+$, em termos de quantidade de matéria, calculou-se que um volume de $22,3 \text{ mL}$ de OdA^+ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ seria necessário, quando se pesou $0,2470 \text{ g}$ da Nabirn6 úmida. Assim, adicionou-se esta quantidade de Nabirn6 sob este volume de OdA^+ pré-aquecido a $\pm 60 \text{ }^\circ\text{C}$. Agitou-se manualmente para homogeneizar, e depois permaneceu em repouso por quatro dias.

Formou-se uma solução quase homogênea de cor marrom (cujo sólido precipitado permaneceu sempre em suspensão na forma de partículas finíssimas, nos primeiros dias coexistiam duas fases, como se a Nabirn6 estivesse no fundo do béquer, mais densa, e também tivesse se misturado homogeneamente na fase superior de cor marrom homogênea junto com a solução do íon OdA^+ agora indistinguível), veja a **Figura J.b** abaixo. Esta amostra foi submetida a difração de raios-X sob o código **mkf067**, também foi seca sob temperatura ambiente durante mais quatro dias (**mkf069**) apresentando aparência dum sólido de cor bege acizentado claro metálico, e após quatro meses (120 dias) sob contato com a água-mãe, tinha aspecto duma solução completamente homogênea de cor marrom claro, sendo assim lavada cinco vezes com água destilada, e submetida a difração de raios-X com o código **mkf124**.

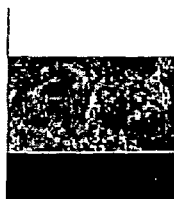


Figura J.b – Aspecto do meio reacional durante a intercalação para obter o Oda2birn.

Apêndice J

Intercalação da Octadecilamina e seu respectivo sal octadecilamínio (OdA^+)

RESULTADOS – Intercalação do OdA^+ na Cabir por fusão – via seca

Alíquota 1 – Intercalação de 0,14 g de OdA^+ (79 °C)

Com a razão 2:1, para OdA^+ e Cabirn, respectivamente, a mistura aquecida durante 6 horas sob 79 °C, que ao final do processo se estabilizou em 82 °C, teve-se a amostra **mkf083**, e quando lavada com água destilada quente, gel branco e óxido de manganês ocre a cinza, formou-se a **mkf086**. Todas foram analisadas por difração de raios-X, mas nenhuma intercalação ocorreu, **Figura J.2**, porém ocorre com silicatos, como pesquisado por Capková et al. [Cap02JCIS].

Veja a **Figura J.1**, onde o difratograma da octadecilamina pura apresenta picos muito intensos, cerca de 3500 contagens, e de grande espaçamento (43,775 Å, 22,365 Å, 17,518 Å, 15,044 Å, 11,300 Å, 10,489 Å, 9,033 Å, 7,525 Å (que pode ser confundido com o do íon hexilamínio), e estes não são observados na **Figura J.2**.

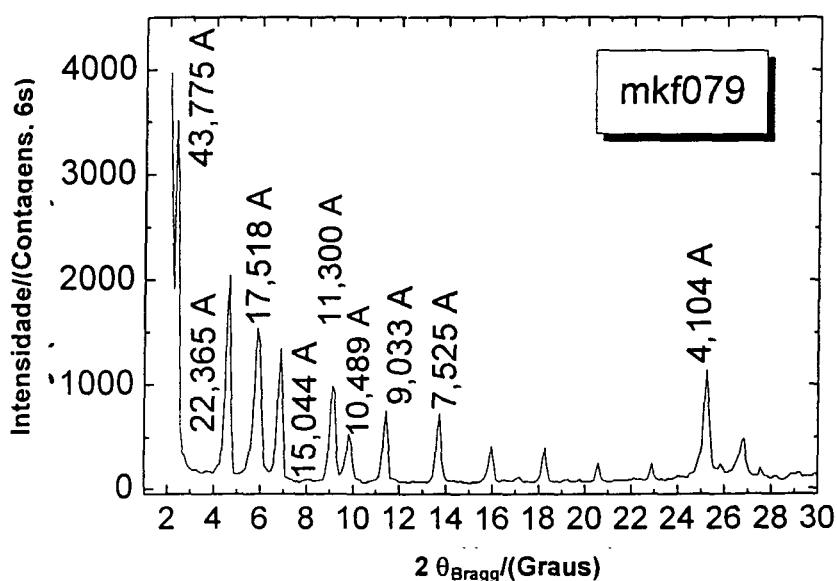


Figura J.1 – Difratograma de cristais de octadecilamina pura (Merck) para fins comparativos.

Apêndice J

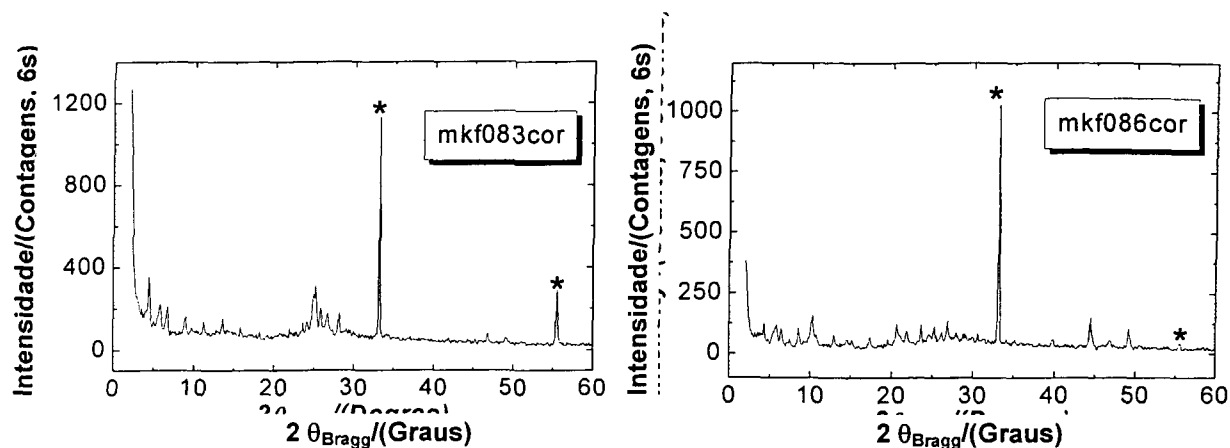


Figura J.2 – Intercalação por fusão (79 °C) da octadecilamina sob a matriz de Cabus com 10 Å. O difratograma mkf086cor indica somente o mkf083, lavada com água quente. O excesso utilizado foi 2:1 em massa.

Alíquota 2 – Intercalação de 0,08 g de OdA^+ (79 °C)

Com razão 1:2, para OdA^+ e Cabirn6 (Cabus), respectivamente, mistura aquecida por 6 horas sob 79 °C, que ao final do processo se estabilizou em 82 °C, semi-macerada. O sólido obtido foi o **mkf082**, **mkf089** quando lavado com água fria, **mkf090** quando lavado com água quente (3 vezes), ambos foram verificados por difração de raios-X.

Os difratogramas analisados não mostraram nenhum sucesso, e isto também pode ser explicado conforme o item anterior. Repare nas intensidades fortes referentes às reflexões dos planos difratados da célula unitária da octadecilamina pura; neste método utilizado, elas também desapareceram. Admite-se que a octadecilamina não foi intercalada na Cabus, porque não sobrou vestígios dos picos dos precursores que possam convencer de que houve produto formado, pois também nenhum outro pico de intensidade regularmente admissível foi formado, isto é, difratado, para levar a acreditar que houve um produto esperado, em ângulos menores que 20 ° na **Figura J.3**.

Apêndice J

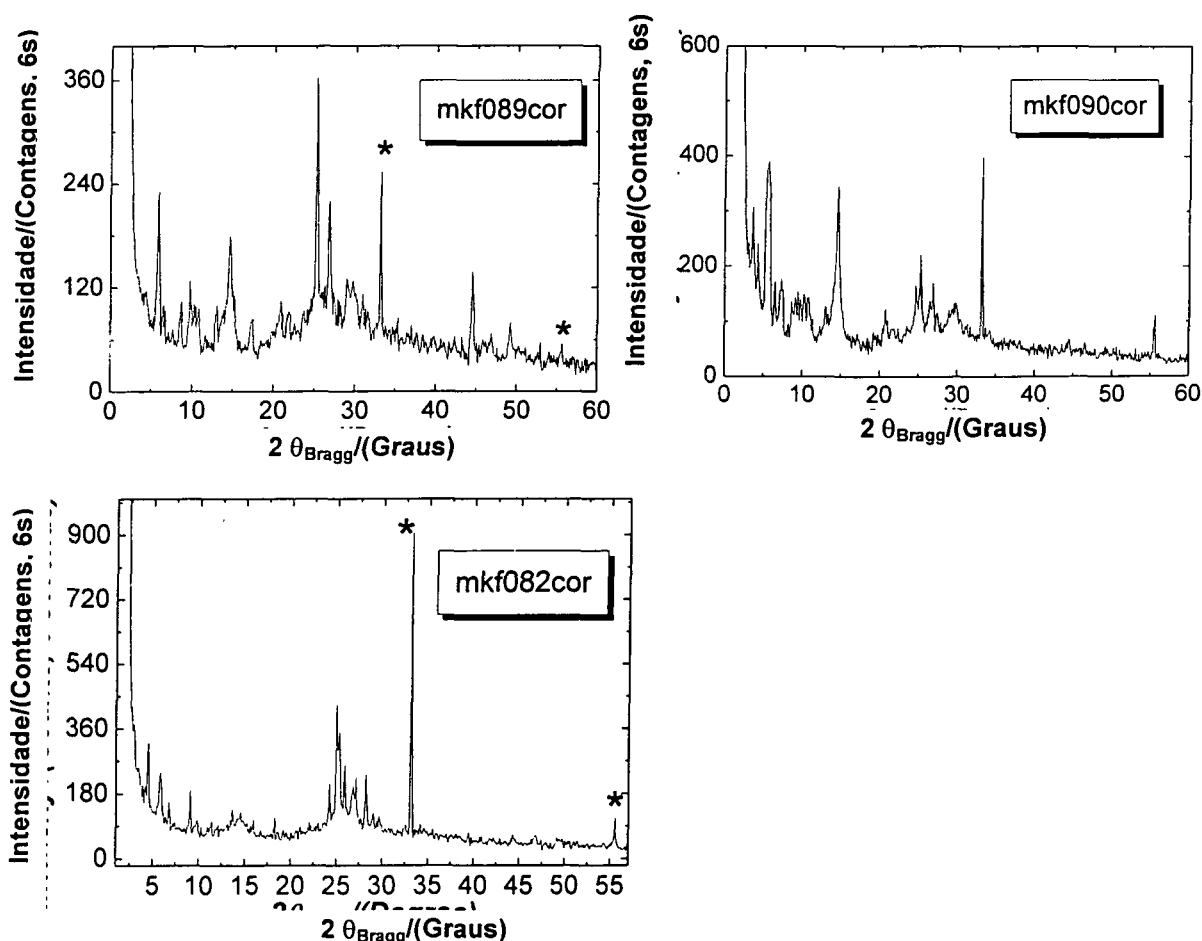


Figura J.3 – Difrátogramas do ensaio para intercalação da octadecilamina por fusão (79°C) na matriz Cabus, razão 1:2. A amostra mkf082 foi lavada com água fria (mkf089cor) e água quente (mkf090cor).

As intensidades dos picos obtidos não convencem que a intercalação ocorre neste sistema.

Contudo, de acordo com a **Figura J.3 (mkf090cor)**, seria esperado que alguma pico de intercalação desejado fosse visível, porque a octadecilamina é bem mais solúvel em água quente do que em água fria, e todo o procedimento passou por uma filtração; enquanto a amostra **mkf082** foi submetida à filtração com água quente, qualquer octadecilamina em excesso, ou rejeitada pela matriz, teria sido eliminada do produto final, que apresentou características físicas de cor diferente da que foi lavada só com água fria (**mkf089**). Portanto, esperavá-se que, com o convidado não em excesso, nem estando bloqueando as lamelas

Apêndice J

em suas faces exteriores aos octaedros das lamelas que formam o óxido de manganês utilizado (adsorvido), algum produto de intercalação seria perceptível, mas, infelizmente, isto não aconteceu. Então, partiu-se para outros métodos.

Em todos os casos foram realizadas medidas de espectrometria de infravermelho médio.

A intercalação efetivamente não ocorreu para o processo de fusão com a octadecilamina.

Alíquota 3 – Intercalação de 0,1:1 g de OdA⁺ (150 °C)

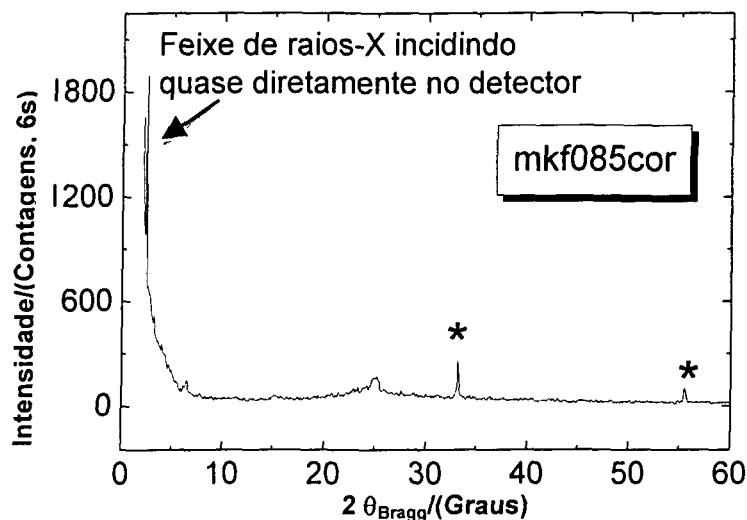


Figura J.4 – Difratograma da mistura OdA e Cabus na razão 2:1 em massa, amostra mkf085, submetida a 150 °C, também corrigido (cor, com Si*).

Da razão 2:1, para OdA⁺ e Cabirn6 (ou Cabus), respectivamente, obteve-se a mistura mantida sob repouso durante 24 horas e depois aquecida 6 horas sob 150 °C. O sólido obtido foi denominado **mkf085**, também verificado por difração de raios-X (**Figura J.4**). Não houve intercalação. Não houve difração dos precursores, mas também não há nenhum pico que possa ser indicado como produto de intercalação em ângulos de Bragg menores do que os dos precursores.

Apêndice J

A matriz pode não ter suportado a alta temperatura de 150 °C e havido alguma espécie de desempilhamento das lamelas induzido pela alta energia potencial a que chegou o sistema e o tornou instável nesta situação.

RESULTADOS - Intercalação do OdA^+ na Nabir por via úmida

Íon octadecilamínio (OdA^+)

Com o tratamento com água quente junto com ácido clorídrico 37% sob octadecilamina 95%, formou-se uma espécie de gel branco perolado brilhante (**mkf075**), o cátion octadecilamínio a partir de seu sal cloridrato de octadecilamínio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$, isto é, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$). A **Figura J.5 (mkf075n-cor)** mostra um grande halo-amorfo, resultante do aquecimento do gel que era o sal de octadecilamínio obtido. Por estar acima do ponto de fusão da octadecilamina pura (**mkf079**), a estrutura cristalina pode ter sido afetada.

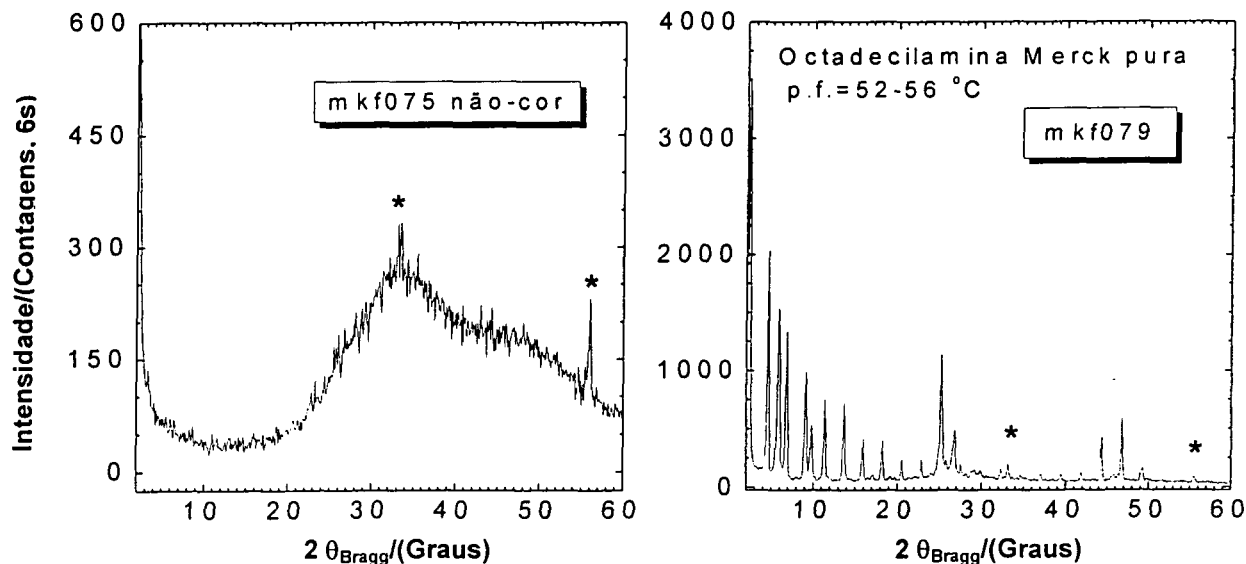


Figura J.5 – Obtenção do sal octadecilamínio a partir da OdA pura (**mkf079**) e água quente, resultando num gel branco sob 78 °C. Seu difratograma (**mkf075**) resultou num grande halo-amorfo, e então não pode ser corrigido.

Apêndice J

Intercalação do íon octadecilamínio sem excesso

Intercalado na forma de gel por agitação magnética – OdA^+ 1

Assim, a **Figura J.6** mostra a análise qualitativa sobre a tentativa de intercalação do sal de octadecilamínio, onde em:

(a), tem-se a Nabirn6 com sal OdA1 (gel aquecido a 100°C), **mkf072**, com somente um indesejável halo-amorfo;

(b) a Nabirn6 com ($\text{OdA}+\text{HCl}$) na forma dum gel aquecido a 120°C (**mkf068**) não produziu além dum pico um pouco abaixo de 20° como ângulo de Bragg, que pode ser um sub-produto qualquer, mas não é um produto de intercalação, pois não há nada em ângulos de Bragg menores que indicariam um maior espaçamento interlamelar variável, todavia, nesta amostra, também nenhum pico da amostra ficou perceptível, nem mesmo os intensos da longa cadeia carbônica da octadecilamina que compõe sua célula unitária, que viera a constituir toda a estrutura cristalina;

(c) Nabirn6 com sal OdA1 após 2 lavagens com água destilada, ex-flocos pretos sobrenadantes (**mkf073n-cor**), apresenta em seu difratograma picos que podem ser confundidos com os da matriz, de 7 \AA , mas que podem pertencer ao próprio derivado da octadecilamina, mesmo assim nenhum produto de intercalação em ângulos de Bragg menores do que 5° é observável, tanto que as intensidades são muito baixas, menores do que 500 contagens;

(d) o cátion OdA^+ com $\text{Na}_{0,1}\text{birn}$ formou um ex-gel (a partir da amostra **mkf072**) após 4 meses de reação (mantidos em repouso, mas sob contato, onde esta solução foi lavada cinco vezes com água destilada (**mkf125cor**), no entanto, mesmo com isso, nenhum produto de intercalação foi formado, não surgiu pico deslocado esperado nem de intensidade considerável.

Apêndice J

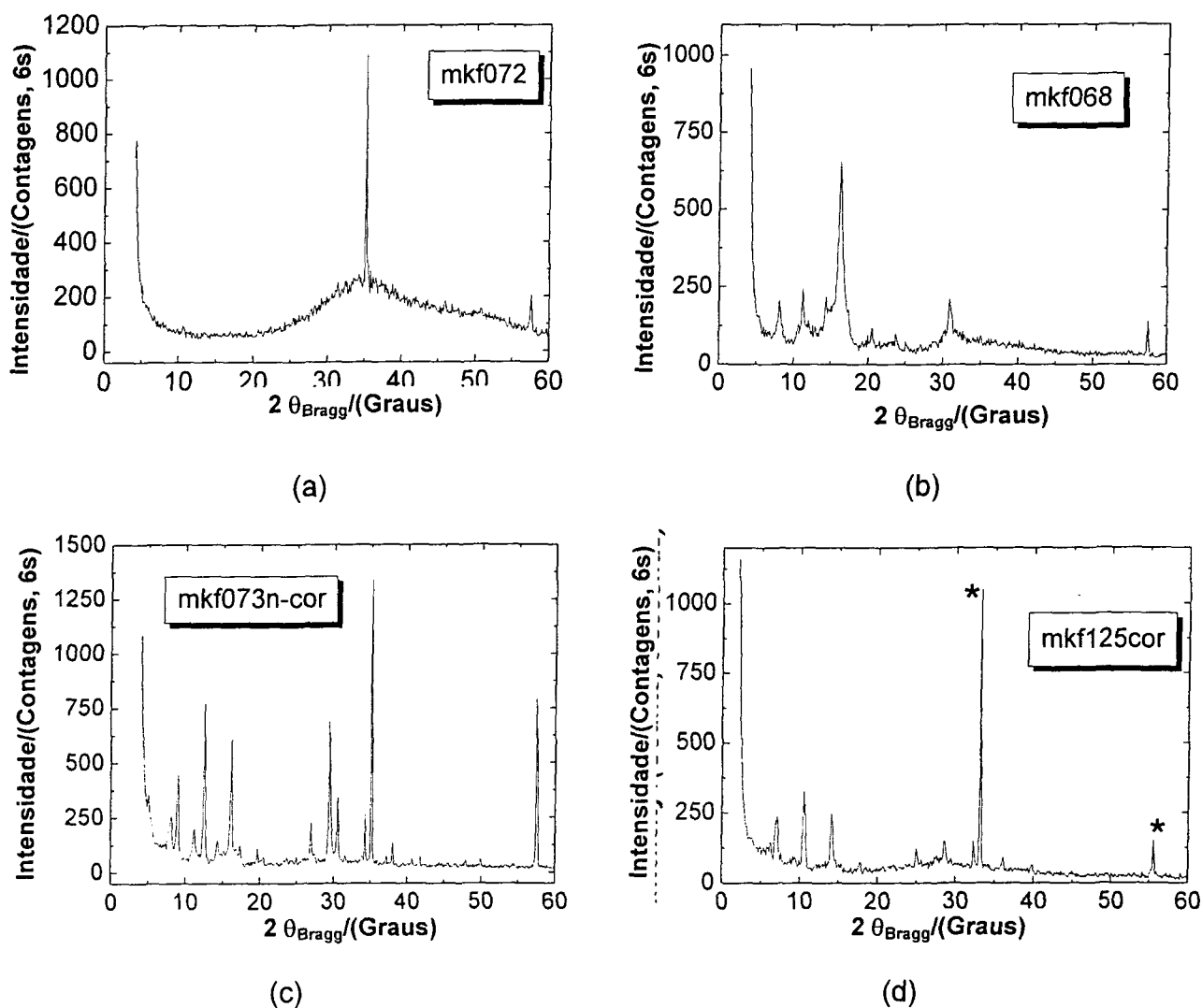


Figura J.6 – Tentativa de intercalação do sal de octadecilamínio: (a) Nabirn6 + sal OdA1 gel aquecido a 100°C (mkf072); (b) Nabirn6 + (OdA+HCl) gel aquecido a 120°C (mkf068); (c) Nabirn6 + sal OdA1 após 2 lavagens: ex-flocos pretos sobrenadantes(mkf073n-cor); (d) OdA⁺ solução lavada cinco vezes e após 4 meses de repouso (mkf125cor).

Apêndice J

Intercalado na forma de solução homogênea sob repouso – $\text{OdA}^+ 2$

Nos primeiros dias, as duas fases que coexistiam, como se a Nabirn estivesse no fundo do béquer, mais densa, e também tivesse se misturado homogeneamente na fase superior de cor marrom homogênea junto com a solução do íon OdA^+ agora indistinguível), podem ser vistas na **Figura J.7** abaixo.

Na **Figura J.7(a)**, pode-se comparar vários difratogramas resultantes de amostras derivadas do cátion OdA^{+2} (derivado o gel que foi agitado e formou uma solução homogênea, diferente do OdA^{+1}).

No difratograma do item (a) **mkf069**, os precursores Nabirn6 com sal $\text{OdA}2$, plaquinha **mkf067**, após 4 dias, mostra vários picos derivados da própria octadecilamina, mas nenhum pico da matriz de Nabirn6 pode ser confirmado, pois o que há próximo de 15° é apenas um múltiplo de ordem de difração dois, isto é, $n = 2$, que se encontra próximo de 8° ; em (b) a amostra **mkf067**, Nabirn6 + sal OdA^{+2} , da solução homogênea (não-gel), em repouso por 4 dias, não apresenta nada mais do que um halo-hamorfo indesejável, e o restante do difratograma é muito semelhante ao **mkf067** do item a, sem qualquer alteração; (c) **mkf124cor**, (Nabirn+ OdA^{+2} solução) lavada cinco vezes com água destilada e após 4 meses (**mkf067**), ainda não apresenta diferença em relação aos anteriores; (d) **mkf132rcor**, OdA^{+1} + Nabirn + Nabirn(ex-pH14) de resíduos de água de lavagem (2 semanas em contato, sob pH8) mostra apenas o pico resultante da difração na própria birnessita de sódio; talvez o OdA^+ sofreu alterações severas em sua estrutura cristalina.

Não houve intercalação em nenhum dos casos. É importante ressaltar que os dois primeiros difratogramas desta **Figura J.7**, **mkf067** e **mkf069**, não foram corrigidos com o silício, por isso os ângulos dos picos são um pouco diferentes em relação aos corrigidos dos itens (c) e (d), no entanto, os picos de difração são os mesmos e não foram alterados para os quatro casos aqui descritos.

Apêndice J

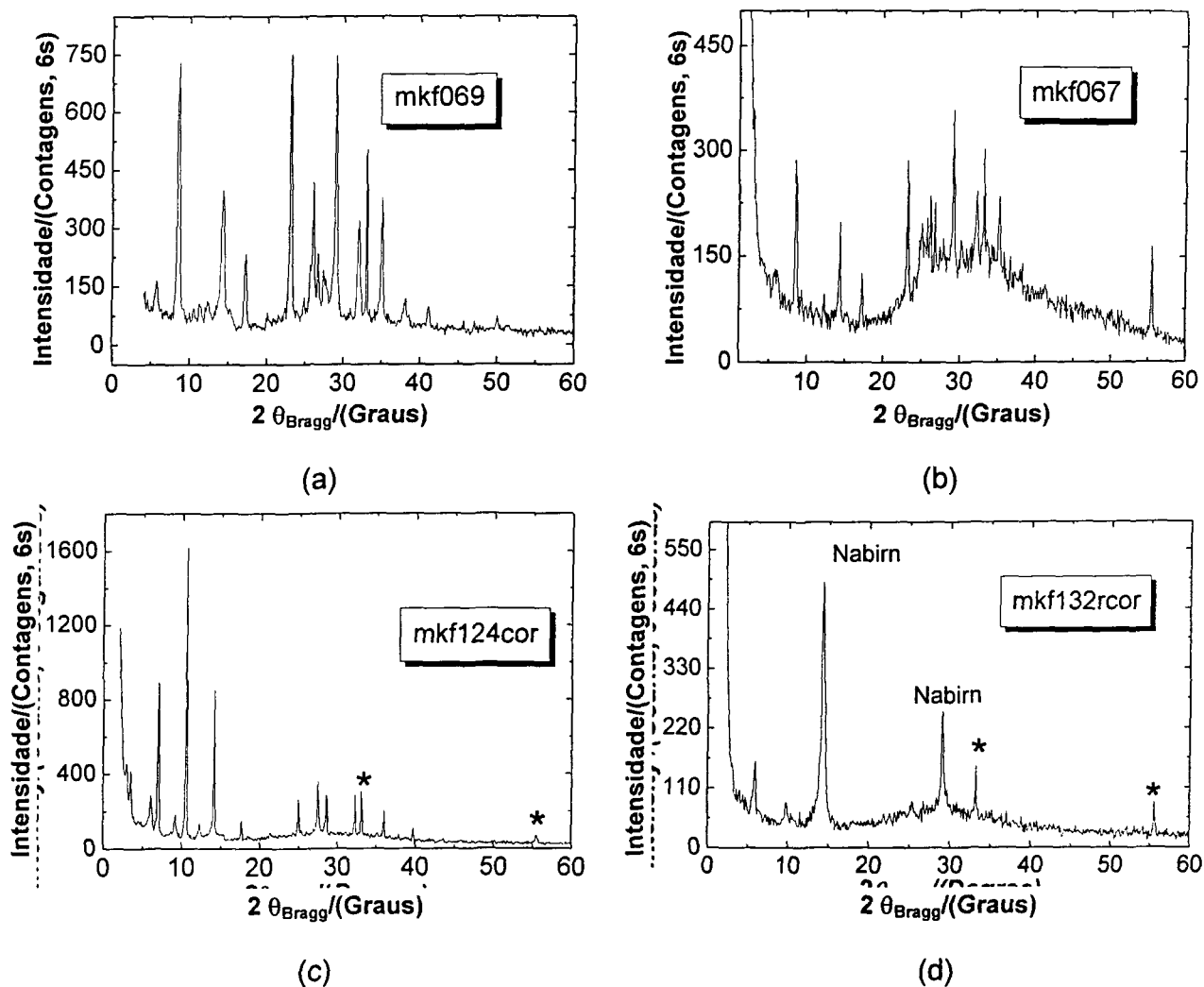


Figura J.7 – Difractogramas de amostras derivadas do cátion OdA^{+2} (do gel agitado e solução homogênea, diferente do OdA^{+1}). (a) **mkf069**, Nabirn6+ sal $\text{OdA}2$, da **mkf067**, após 4 dias, cor bege; (b) **mkf067**, Nabirn6 e sal OdA^{+2} , solução homogênea (não-gel), repouso 4 dias; (c) **mkf124cor**, (Nabirn+ OdA^{+2} solução) lavada e após 4 meses (**mkf067**); (d) **mkf132rcor**, OdA^{+1} e Nabirn + Nabirn(ex-pH14) de resíduos de lavagem (2 semanas em contato, sob pH8).

Apêndice K

Intercalação por fusão e/ou solução de polímeros solúveis em água

Ensaio para Intercalação do poli(óxidoetileno) – PEO – por “fusão” e pó úmido

Atuou-se com os seguintes passos:

Síntese da Cabirn6

2,1810 g de CaCl_2 (Inlab Purex) adicionado a 0,4362 g da Nabirn6. Adicionou-se 30 mL de água destilada e o pH final foi 9, básico (o pH não alterou). Aqueceu-se 12 horas sob 40 °C numa estufa, e o Cabirn6, manteve-se estável, com o espaçamento interlamelar de quase 10 Å inalterado.

Síntese do Mgbirn6

2,0620 g de MgSO_4 (Reagen P.A.) adicionado a 0,4124 g de Nabirn. Adicionou-se 40 mL de água destilada e o potencial hidrogeniônico foi ácido (pH = 6). Esta Mgbirn6 foi seca por quatro dias sob temperatura ambiente.

Intercalação de cátions divalentes a fim de estabilizar a fase tipo-“buserita” (10Å)

Resultados – Intercalação de íons cálcio

Adicionou-se CaCl_2 a birnessita de sódio (Nabirn6), que ainda úmida continha junto a fase buserita. Graças aos íons cálcio (Ca^{2+}) que, apresentam alta energia de hidratação (**Anexo 1, Tabela 1A**), são capazes de manter em sua vizinhança, com uma baixa energia potencial, quatro moléculas de água (formando duas camadas de hidratação), que resultam num d_{hkl} total de 5,6 Å que permitem quando coordenadas aos íons cálcio, a expansão do espaçamento interlamelar, d_{hkl} , da matriz original Nabirn6 ($\{\text{Na}_x(\text{H}_2\text{O})_y\}[\text{Mn}_x^{(\text{III})}\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1-x}\text{O}_2]$) com apenas 7,2 Å para 10,10 Å, estabilizando assim a fase tipo-buserita neste ângulo de $2\theta_{\text{Bragg}}$ em 10,17°, indicando a fórmula ilustrativa $\{\text{Ca}_x(\text{H}_2\text{O})_{2y}\}[\text{Mn}_x^{(\text{III})}\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1-x}\text{O}_2]$. Inclusive este intercalado de cálcio mantém a fase tipo-buserita (Cabus) estável mesmo quando submetido a tratamentos térmicos acima de 100°C, além da temperatura ambiente, como será discutido mais adiante. Ocorreu perfeita troca iônica como pode ser visto na **Figura K.1**, amostra **mkf049** (cor significa difratograma corrigido).

Apêndice K

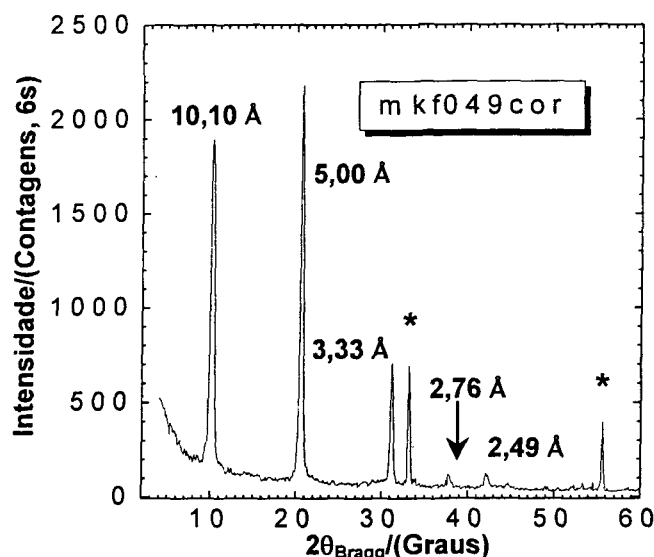


Figura K.1 – Intercalação de íons cálcio na matriz do δ -MnO₂, deu origem ao produto de intercalação buserita de cálcio (Cabus) derivado da Nabirn6.

Teste da estabilidade da birnessita de cálcio obtida

A birnessita de cálcio (Cabirn6), que também apresenta a fase tipo-buserita em seu difratograma (Cabus), **mkf049**, **Figura K.1** obtida foi aquecida numa estufa sob 50 °C. Assim, a Cabirn6 seca foi levada para medidas de difração de raios-X. A fase buserita ($d_{hkl} = 10 \text{ \AA}$) não desapareceu e se manteve estável durante todo o tempo em que foi armazenada. Este difratograma permaneceu inalterado, o que garantiu a possibilidade de se trabalhar com reações que exijissem altas temperaturas para intercalar, como, por exemplo, os procedimentos de intercalação por fusão.

➤ Intercalação do poli(óxidoetileno) – PEO – por “fusão”

Intercalação do PEO na Cabirn6

0,0318 g de Cabirn6 foi homogeneizada em almofariz de ágata, pelo método de pulverização, com 0,0954 g de PEO (polióxidoetileno). Estes foram prensados com 6 toneladas durante 15 minutos, formando uma pastilha. Note que, começou-se inicialmente a mistura com a proporção de 1:3 para Cabirn:PEO, enquanto que, tanto para a síntese do Mgbirn6 ou do Cabirn6, utilizou-se um excesso de cátion convidado de 5 vezes em relação à quantidade de matéria de íons sódio presentes na matriz (o hospedeiro inicial Na_{0,1}birn6). Assim, esta amostra de proporção 1:3 foi aquecida numa temperatura de 120 – 130 °C sob 48 horas, e denominada **mkf054**. Esta suposta amostra de (PEO,Ca)birn6 obtida foi lavada três vezes com água destilada e submetida à difração de raios-X pelo código **mkf055**.

Apêndice K

Intercalação do PEO na Mgbirn6

0,0320 g de Mgbirn6 passou pelo mesmo procedimento acima descrito. A amostra de (PEO,Mg)birn6 não lavada foi denominada **mkf056** e a lavada foi a **mkf057**. A amostra de Cabus/Cabirn6 foi misturada ao PEO (polióxidoetileno). Houve um excesso de cinco vezes o polímero. Assim, esta amostra de proporção 1:3 foi aquecida numa temperatura de 120 a 130 °C sob 48 horas. Esta suposta amostra de {PEO,Ca}bus obtida foi lavada com água destilada e submetida à difração de raios-X pelo código **mkf055**.

Resultados – {PeO}birn através do método de fusão

Então, a partir da **Figura K.2**, observa-se o difratograma **mkf049cor**, da Cabus, com 3,33 Å em 31,16°, para se comparar com o **mkf055**, que contém um pico neste $2\theta_{\text{Bragg}}$ lma. Não se formou produto de intercalação, em virtude de que no difratograma **mkf055**, os picos referentes à difração do polímero podem estar encobrindo qualquer outro produto que pudesse vir a ter se formado, inclusive os da matriz Cabus, em grande parte. Não há pico em menores ângulos de Bragg que pudesse indicar uma expansão do d_{hkl} da matriz, como ocorre numa reação de intercalação completa (repare também que, no segundo pico do difratograma **mkf055**, há uma leve bifurcação).

A **Figura K.3**, mostra os picos característicos do PeO, difratograma **mkf023**, localizados em 22° e 27°, que também são destacados no difratograma **mkf055**, da figura anterior, indicando a presença da espécie convidada.

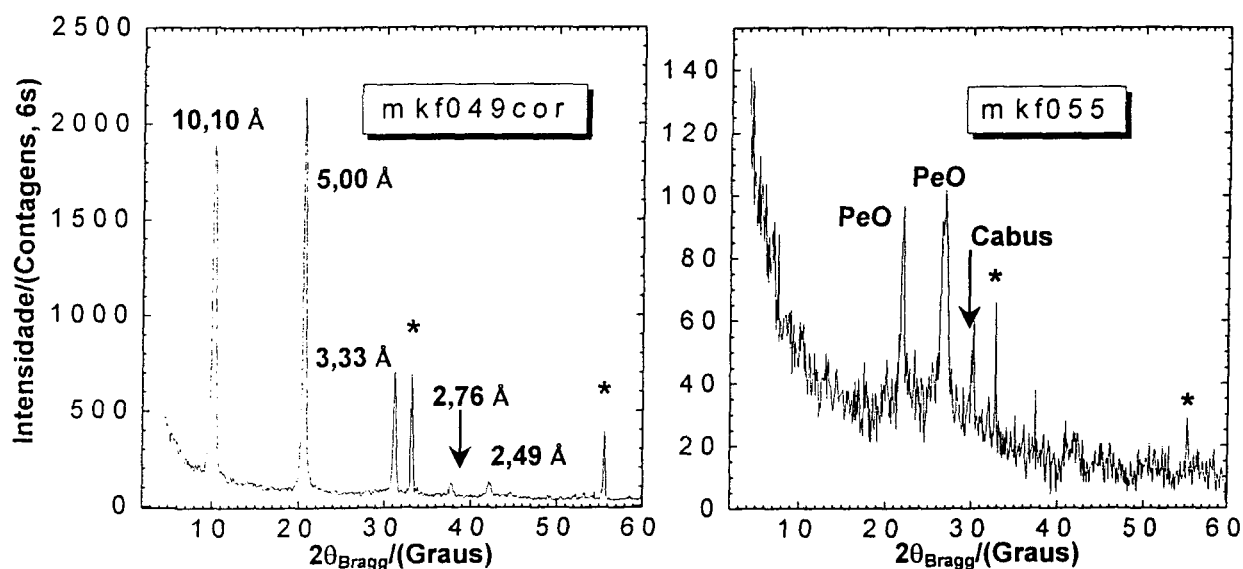


Figura K.2 – Difratograma **mkf049cor**, da Cabus6, com 3,33 Å em 31,16°, para comparar com o **mkf054n-cor**, que contém um pico neste $2\theta_{\text{Bragg}}$ lma.

Apêndice K

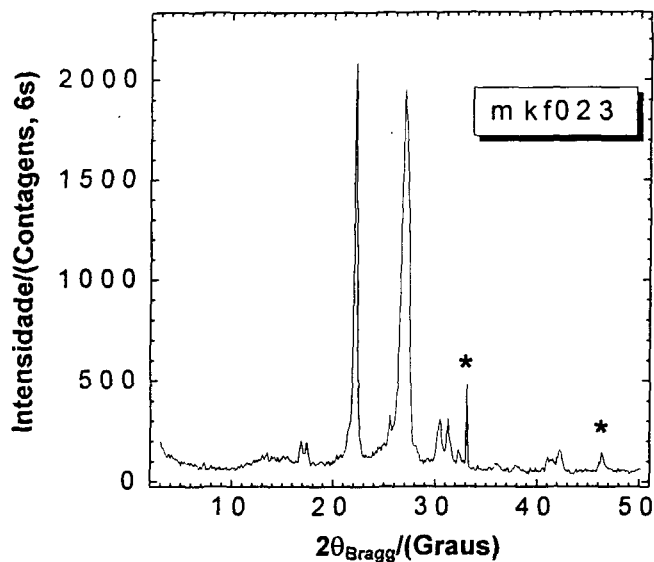


Figura K.3 – Difratograma **mkf023** característico do PeO.

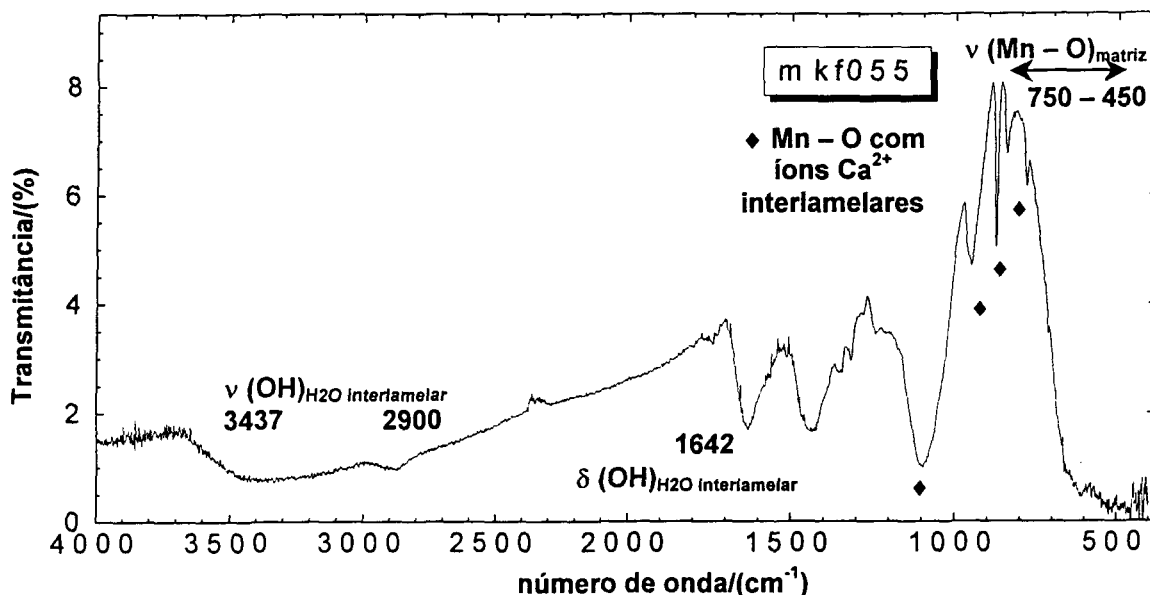


Figura K.4 – Espectro de FTIR obtido para a amostra **mkf055**, Cabirn6 (mkf049)(CaCl₂ + Nabirn6) com PeO 1:3 (mkf023), lavada (3x H₂O): {PeO,Ca}bus.

Logo, a **Figura K.4** apresenta o espectro na faixa do infravermelho médio obtido para a amostra **mkf055**, Cabus (mkf049)(CaCl₂ + Nabirn6) com PeO 1:3, lavada, onde ainda está claro a presença da matriz com vibrações de estiramento da ligação entre os átomos Mn – O, em 450 a 750 cm⁻¹, na estrutura da birnessita que deu origem à Cabus. Há ainda também vibrações de estiramento da ligação-OH na água interlamelar, com 3437 cm⁻¹, indicando uma banda na forma de ombro, e em 2900 cm⁻¹. As vibrações da ligação – OH (δ) ainda podem ser vistas em 1642 cm⁻¹.

Apêndice K

Há bandas de estiramentos Mn – O com íons cálcio interlamelares na região de 1100 a 700 cm^{-1} , com intensidades características. Não houve nenhuma variação nas bandas referentes à matriz diante da presença da espécie convidada (PeO), que poderia ser justificada pelo fato do convidado estar em quantidade muito pequena no meio reacional, mas na verdade estava em grande excesso, que até encobriu alguns picos como mostrado pelo difratograma **mkf055**, como os da matriz, abaixo de 20° , na **Figura K.2**.

Apesar dos detalhes fornecidos pelo espectro de infravermelho, os difratogramas de raios-X ainda sempre foram os mais determinantes na decisão de se concluir se a intercalação ocorreu, e se foi definitiva e completa. Neste caso, a amostra **mkf055** não demonstrou troca iônica, isto é, nenhuma intercalação do PeO.

➤ Intercalação do PeO através do método de pó úmido

Coletou-se amostras de Cabirn6 e Mgbirn6 ainda úmidas, que ficaram em contato durante 96 horas, foram lavadas três vezes com água destilada e misturadas com 0,2022 g e 0,4007 g de PeO, **mkf053** e **mkf052**, respectivamente. Cada uma destas amostras foi submetida a aquecimento sob temperatura de 120 $^\circ\text{C}$, após se adicionar 5 mL de água destilado ao PeO, facilitando assim o manuseio.

Resultados – {PeO}birn através do método de pó úmido

Seguem-se aqui as análises por difração de raios-X, na **Figura K.5** que mostram os difratogramas da tentativa de intercalação do PeO através do método de pó úmido seguido de “fusão”: Repare que, em ambos os difratogramas, o intercalado havia começado a se formar, representado hipoteticamente como {PeO,Mg}birn e {PeO,Ca}birn/bus, mas a reação de intercalação foi incompleta, como indicado pelos picos bifurcados, de pequeno d_{hkl} , e largos e muito pouco intensos, contrariando as características dos precursores (**mkf050**, Mgbirn, **mkf049**, Cabus, **mkf023**, PeO, **mkf065**, Nabirn6). A intercalação não se processou, o d_{hkl} devia ser muito maior (acima de 10 Å) em virtude do grande tamanho da cadeia carbônica do polímero utilizado.

Apêndice K

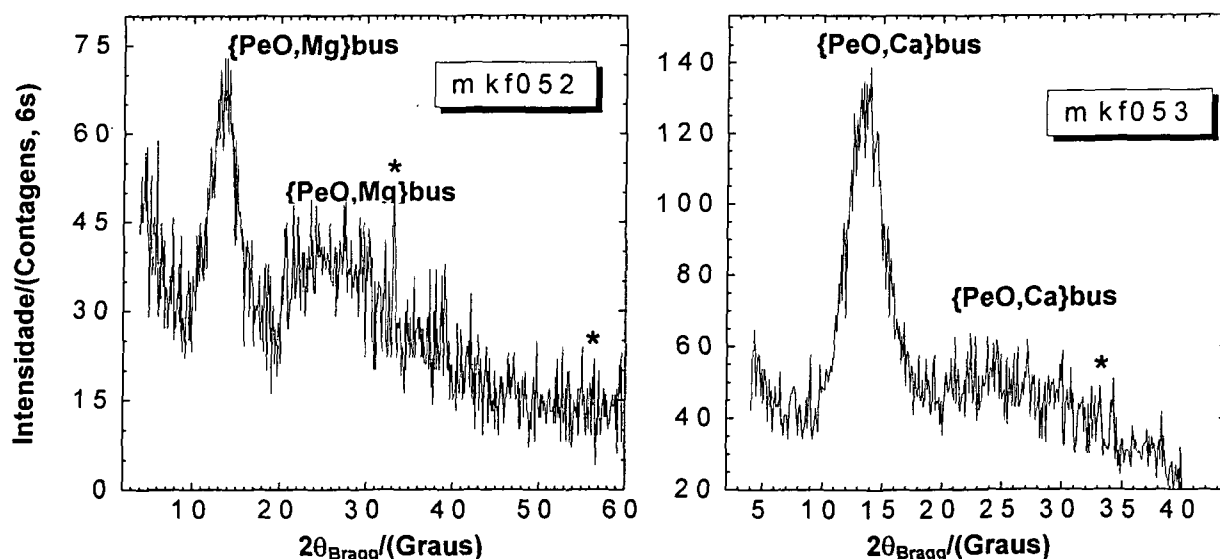


Figura K.5 – Ensaio com pó úmido: PeO e Mgbirn6 (mkf052), e Cabus (mkf053).

Ensaio para intercalação do PEO por solução e por aquecimento a vácuo

➤ Intercalação do PEO através do método em solução

Adicionou-se 50 mL de acetonitrila (seca por peneira molecular ativada a 250 °C por 6 horas e 50 °C por mais 48 horas), marca Grupo Química, a 0,4480 g de PEO. Sobre esta solução foi adicionado 0,0730 g de Nabirn6 seca. Isto foi mantido sob repouso por 96 dias, e esta amostra foi analisada com o nome **mkf064**.

➤ Intercalação do PEO através de aquecimento a vácuo

Pesou-se 0,2673 g de Cabirn6 e sobre esta foi adicionado 25 mL de PEO 0,1 mol.L⁻¹ num béquer de 50 mL. Manteve-se este meio reacional em repouso por 9 dias. O sólido final foi lavado com três vezes de 5 mL de metanol (marca Carlo Erba, P.E.=64,6 °C), depois foi seco em estufa a vácuo por 3 horas a 76,85 °C (350 K), até a ebulição do metanol. Submeteu-se o sólido seco à maceração para homogeneizar e este foi analisado por difração de raios-X sob o código **mkf060**.

Apêndice K

Resultados – {PeO,Na}birn através do método em solução

A Figura K.6 mostra o insucesso do ensaio para se obter a intercalação do PEO através do método em solução de acetonitrila seca e matriz Nabirn6 seca, difratograma

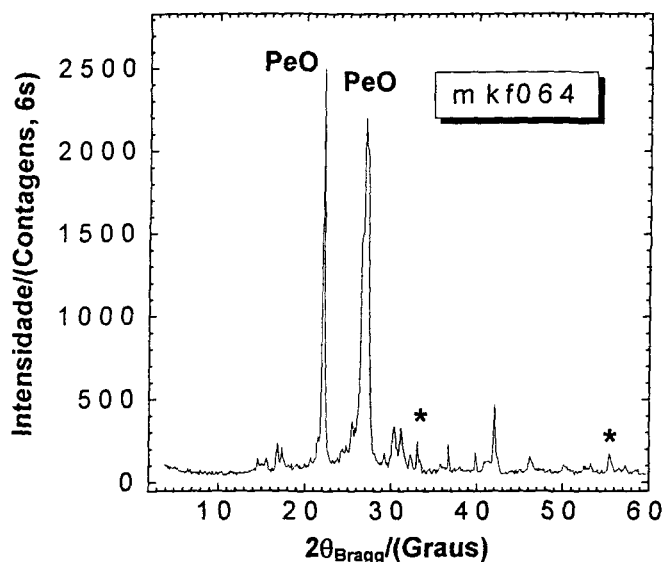


Figura K.6 - Intercalação do PEO através do método em solução de acetonitrila seca e matriz Nabirn6 seca, difratograma **mkf064**.

mkf064, pois só há picos do próprio PeO puro, **mkf023**, segundo a **Figura K.3**. Deveria-se ter usado buserita de cálcio seca (Cabus), que é mais estável, mas este foi um dos primeiros ensaios feitos, e logo partiu-se para aminas e complexos que podem ser mais promissores para aperfeiçoamento de baterias recarregáveis e para síntese de pré-precursores (com grande d_{hkl}) úteis para pós-intercalações, como as de polímeros.

Apêndice K

Resultados – {PEO,Ca}bus através de aquecimento a vácuo

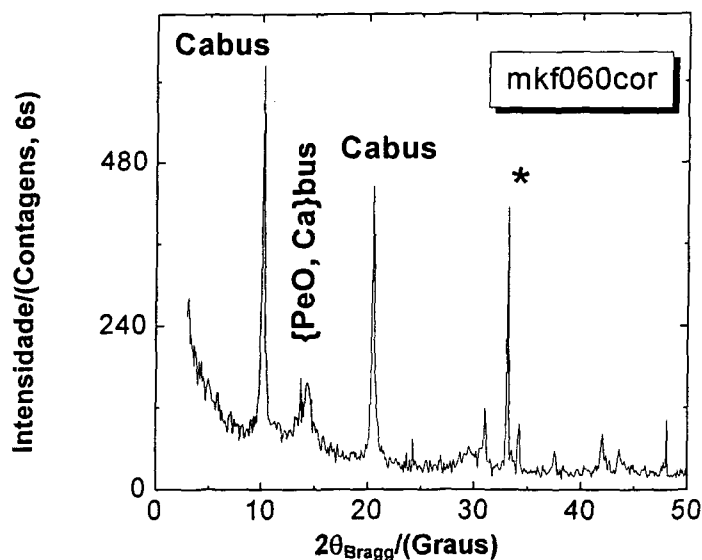


Figura K.7 – Difrátograma **mkf060cor** do PEO através de aquecimento a vácuo sob a Cabus (“Cabirn”).

A **Figura K.7** relata um possível sub-produto de intercalação indesejável, resultante duma reação incompleta, que pode ser representado hipoteticamente como {PeO, Ca}bus, pois o d_{hkl} da matriz se contraiu em vez de aumentar (quase nenhuma quantidade da espécie convidada foi capaz de entrar no espaçamento interlamelar e lá permanecer após lavagem) a partir do PEO através de aquecimento a vácuo sob a Cabus (“Cabirn6”). Agora, no difratograma **mkf060cor** desta figura, somente os picos da matriz são visíveis (mkf049), parece que o PeO pode ter sido completamente eliminado quando passou pela lavagem com metanol que evaporou a 76,85 °C.

Apêndice L

Segue-se na Tabela L.1, as reações listadas nos apêndices anteriores com seus respectivos resultados principalmente por difração de raios-X de pó.

Tabela L.1 – Resumo geral dos ensaios de intercalação verificados por difração de raios-X

Ensaio com a Nabirn6	Intercalação	d_{hkl} observado	
HeA ⁺ sem excesso	positiva	17,46 Å	no corpo da dissertação
HeA ⁺ com excesso	negativa	-	Apêndice B
HeA ⁺ supersaturada	negativa		Apêndice B
[Co ^(III) (en) ₃] ³⁺ 0,08:1	positiva	9,47 Å	no corpo da dissertação
[Co ^(III) (en) ₃] ³⁺ 0,23:1	"positiva" ♣	9,59 Å	no corpo da dissertação
[Ni ^(II) (en) ₃] ²⁺ 0,1:1	positiva ♣♣	7,71 Å ♠	Apêndice E
[Ni ^(II) (en) ₃] ²⁺ 0,2:1	negativa	-	Apêndice E
[Ni ^(II) (en) ₃] ²⁺ 0,5:1	negativa	-	Apêndice E
[Cr ^(III) (OCN ₂ H ₄) ₆] ³⁺ 0,17:1	negativa	-	Apêndice F
[Cr ^(III) (OCN ₂ H ₄) ₆] ³⁺ 0,28:1	negativa	-	Apêndice F
[Ag ^(I) (SCN ₂ H ₄) ₂] ⁺¹ qualitativo	positiva ♣♣♣	7,05 Å ♠	Apêndice G
H ₃ CNH ₃ ⁺ com excesso de 3x	positiva ♣♣	7,10 Å (!)	Apêndice I
H ₃ C(CH ₂) ₂ NH ₃ ⁺ sem excesso	positiva	10,00 Å (!)	Apêndice I
OdA ⁺ via seca por fusão (Cabirn6)	negativa	-	Apêndice J
OdA ⁺ via úmida seguida de fusão	negativa	-	Apêndice J

Apêndice L

Tabela L.1 (continuação)– Resumo geral dos ensaios de intercalação verificados por difração de raios-X

Ensaio com a Nabirn6	Intercalação	d_{hkl} observado	
PEO			
por pó úmido seguido de fusão	negativo	-	Apêndice K
por solução em acetonitrila seca	negativa	-	Apêndice K
por solução seguida de aquecimento a vácuo (Cabirn6)	negativa	-	Apêndice K

♣ = precisa de mais medidas: XPS e/ou análise química

♣♣ = necessita de mais ensaios e medidas

♣♣♣ = necessita de método quantitativo e mais medidas de caracterização

♠ = não corrigido por maiores ordens de difração

(!) = enquanto a amostra não foi lavada.

OBS.: os resultados de intercalação negativa necessitam de modificações no método utilizado para se obter uma troca catiônica efetiva.

Os ensaios foram feitos na seguinte ordem:

PeO > OdA⁺ > MeA⁺ > PoA⁺ > HeA⁺ > <Co> > <Cr> > <Ni> > <Ag> > outros

Ano 2002 → → → → → → → → → 2003 → futuro

Apêndice M

Cálculos para a determinação da capacidade de troca-iônica da birnessita de sódio

Cálculos sem água de hidratação

Para as estequiometrias abaixo, tem-se que:



$$n = m/M \quad (\text{eq. M.1})$$

Da equação M.1, obtem-se a quantidade de matéria, n:

$$M_A = 91,9478 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow n_A = 1,5998 \text{ mmol em } 0,1471 \text{ g de amostra Nabirn6 pesada}$$

$$M_B = 92,7525 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow n_B = 1,5859 \text{ mmol em } 0,1471 \text{ g de amostra Nabirn6 pesada}$$

$$n \rightarrow m_{\text{amostra}}$$

$$x \rightarrow 1 \text{ g}$$

$$x = n/m_{\text{amostra}} \quad (\text{eq. M.2})$$

A partir da equação M.2 vem a relação quantidade de matéria para a massa, m:

$$x_A = (1,5998 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (0,1471 \text{ g})$$

$$x_A = 10,87559 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$$

$$1 \text{ mol/g Nabirn} \rightarrow y \text{ mol de íons Na}^+/\text{g}$$

$$x \text{ mol/g} \rightarrow \text{CTI}$$

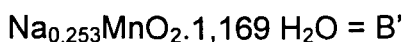
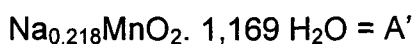
$$\text{CTI} = (y \cdot x) / (1 \text{ mol g}^{-1}) \quad (\text{eq. M.3})$$

$$\text{CTI}_A = [(0,218 \text{ mol g}^{-1})(10,87559 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1})] / \{1 \text{ mol g}^{-1}\}$$

$$\text{CTI}_A = 2,371 \text{ mmol g}^{-1}$$

Mas para B, x_B foi igual a $10,78110 \text{ mmol g}^{-1}$ da equação M.2, e da equação M.3, onde y_B vale 0,253 da estequiometria obtida por XPS, a CTI_B é de $2,728 \text{ mmol g}^{-1}$.

Fazendo-se os mesmos cálculos (das equações M.1 a M.3), é possível determinar a capacidade de troca-iônica (CTI) da matriz hidratada, cujas águas de hidratação e cristalização foram determinadas por TGA/DSC, isto é:



Onde, da equação M.1, é obtida a quantidade de matéria, n :

$$M_A = 113,0071 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow n_A = 1,3016 \text{ mmol em } 0,1471 \text{ g de amostra Nabirn6 pesada}$$

$$M_B = 113,8118 \text{ g mol}^{-1} \rightarrow n_B = 1,2924 \text{ mmol em } 0,1471 \text{ g de amostra Nabirn6 pesada}$$

$$n \rightarrow m_{\text{amostra}}$$

$$x \rightarrow 1 \text{ g}$$

$$x = n/m_{\text{amostra}} \text{ (eq. M.2)}$$

A partir da equação M.2 vem a relação quantidade de matéria para a massa, m :

$$x_A = (1,3016 \times 10^{-3} \text{ mol}) / (0,1471 \text{ g})$$

$$x_A = 8,8484 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$$

$$1 \text{ mol/g Nabirn} \rightarrow y \text{ mol de íons Na}^+/\text{g}$$

$$x \text{ mol/g} \rightarrow \text{CTI}$$

$$\text{CTI} = (y \cdot x) / (1 \text{ mol g}^{-1}) \text{ (eq. M.3)}$$

$$CTI_A = [(0,218 \text{ mol g}^{-1})(8,8484 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1})] / \{1 \text{ mol g}^{-1}\}$$

$$CTI_A = 1,929 \text{ mmol g}^{-1}$$

Mas para B, x_B foi igual a $8,7859 \text{ mmol g}^{-1}$ da equação M.2, e da equação M.3, onde y_B vale 0,253 da estequiometria obtida por XPS, a CTI_B é de $2,223 \text{ mmol g}^{-1}$.

Anexo 1

Caso da energia de hidratação e difícil remoção do íon para substituição

Uma tabela presente na literatura [Kum94MM] deixa bem claro o porquê de procedimentos com Nabir, nos quais íons sódio podem ser substituídos por íons cálcio, serem mais promissores, em procedimentos que envolvem também altas temperaturas, do que quando o íon sódio é substituído por íons magnésio. Veja a **Tabela 1A** seguinte:

Tabela 1A – Raio iônico e energia de hidratação de alguns cátions substituintes e espaçamento basal observado caracteristicamente em difratogramas de raios-X de pó [Kum94MM]

Cátion Substituinte (carga)	Raio iônico /(Å)***	Energia de hidratação /(kcal.mol ⁻¹)****	Espaçamento, d ₀₀₁ /(Å)*****
(+1)			
Li	0,68	122	7,006
Na	0,97	98	7,128
Na*			10,140
(+2)			
Mg	0,66	456	9,606
Mg**			6,834
Ca	0,99	381	9,984
Ca**			7,012
Ni	0,69	594	9,654

* Espaçamento basal para manganato de sódio de 10 Å (amostra úmida, sem nenhum tipo de secagem).

** Espaçamento basal de 7 Å para manganatos de magnésio e de cálcio (amostras secas a 50 e 60 °C, respectivamente, durante um dia).

*** Raio iônico segundo Ahrens (NC = 6) [Ahr52] [Sha69], onde NC é o número de coordenação.

**** Energia de hidratação segundo Rosseinsky [Ros65].

***** Espaçamentos basais calculados de $2 \times d(002)$ e $3 \times d(003)$, que são os picos múltiplos de ordem n na equação de Bragg, nos dados para difração de raios-X para manganatos de 7 Å e 10 Å, respectivamente.

Assim, note que devido aos íons magnésio terem uma energia de hidratação maior do que a dos íons cálcio e muito maior do que a dos íons sódio, é extremamente mais difícil de removê-los das posições entre as lamelas, carregadas negativamente, da matriz de óxido de manganês. Pois eles, os íons magnésio, apresentam-se bem firmemente ligados por forças coulômbicas (eletrostáticas) em virtude do caráter divalente de suas cargas. Também por causa destas cargas divalentes dos íons magnésio e cálcio, houve a estabilização da estrutura do óxido de manganês com espaçamentos de cerca 9,6 e 10 Å, respectivamente (Mgbirn6 e Cabirn6), ambos referentes ao espaçamento interplanar basal característico da fase tipo-“buserita”, que seria ideal para intenções posteriores de convidar compostos com tamanhos maiores do que os dos íons aqui utilizados (um exemplo são os íons hexilamínio com cerca de 17 Å de comprimento, com a cadeia que pode ser posicionada em pé, deitada ou inclinada, variando espaçamentos interplanares basais distintamente, d_{hkl} , consideravelmente).

Com a fase tipo-buserita estabilizada, estes óxidos de manganês (Mgbirn6 e Nabirn6) puderam ser submetidos aos tratamentos térmicos subseqüentes para tentar intercalar, por exemplo, compostos, entre outros, como a octadecilamina através de fusão. O mesmo tratamento foi feito para polímeros, tais como o poli(óxidoetileno) a fim de pelo menos atingir seu ponto de amolecimento, com a estrutura possível de ser moldada quando aquecida e ajustada dentro da matriz lamelar de óxido de manganês (daí o termo **template** para uma matriz que serve como molde e alojamento dum outro composto concomitantemente).

A Cabirn6 obtida teve a fase tipo-“buserita” (Cabus) estabilizada. Foi aparentemente um tanto mais fácil remover íons Ca^{2+} do que íons Mg^{2+} , considerando-se o efeito do raio iônico maior dos íons cálcio em relação aos dos íons Mg^{2+} , 0,99 e 0,66 Å, respectivamente

Enquanto que o efeito do raio iônico dos íons sódio é muito semelhante (0,97 Å) aos dos Ca^{2+} , abrangendo o fato de que, por haver um raio iônico grande, a matriz tanto pode não aceitá-lo como também acabar expulsando-o (espontaneamente com lavagem de água destilada) do espaço interlamelar. Ao contrário, íons como magnésio, lítio ou níquel têm raios iônicos pequenos, são mais fáceis de serem introduzidos, mas por isso, por serem também pequenos terão maior energia de hidratação, atrairão mais moléculas de água para próximo de si e devido a esta forte energia, estes íons

difícilmente saem de dentro da matriz, interferindo no sucesso de trocas iônicas e moleculares, assim como ocorreu no artigo do Sun et al. [Sun02MRB] que conseguiu uma birnessita de grande espaçamento de 38,1 Å, mas por ter introduzido dentro dela um surfactante catiônico conhecido como brometo de cetiltrimetilamônio, as cargas positivas e negativas do surfactante o impediram de ser removido ou trocado, a sua energia de hidratação foi grande demais para que se conseguisse alterar esta estrutura maravilhosa de 38,1 Å, e polímeros nem monômeros não poderiam ser definitivamente intercalados.

O poder de atração do surfactante também vem a ser grande demais pelas lamelas, e não há a possibilidade de substituí-lo por quaisquer outras substâncias de carga positiva, em virtude da lamela negativa e do duplo caráter de polaridade do surfactante, que acaba definindo a irreversibilidade da estrutura, que não voltará aos 7 ou 10 Å, mas também não passará de 38,1 Å, comprometendo troca por polímeros tão desejada para, por exemplo, teste para armazenagem de fármacos (espécie de encapsulamento) ou a própria síntese de polímeros maiores .

Anexo 2

[Ard98CS]

Tabela 1 – Parâmetros de reflexão padrão para Mn_3O_4 e γ - $MnOOH$

Mn_3O_4				γ - $MnOOH$			
d/(Å)	hkl	I/(%)	$2 \theta_{Bragg}/(^{\circ})$	d/(Å)	hkl	I/(%)	$2 \theta_{Bragg}/(^{\circ})$
4,924	101	30	20,933	3,41	210	100	30,414
3,089	112	40	33,664	2,65	301, 020	50	39,454
2,768	103	85	42,159	2,41	202	80	43,574
2,487	211	100	42,159	2,28	220	30	46,197
1,7988	105	25	59,638	2,20	212	30	47,981
1,5762	321	25	69,151	1,781	222	20	60,296
1,5443	224	50	70,791	1,675	412	90	64,555

Padrões de comparação para Mn(II), Mn(III), Mn(IV), porém sem valência mista

Tabela 2 – Dados da literatura sobre acoplamento (*splitting*) e energia de ligação (EL) para óxidos puros de Mn(II), Mn(III) e Mn(IV).

pico	Referência	MnO	α - MnO_3	β - MnO_2
EL Mn $2p_{3/2}$	Oku et al. ^[5]	640,6	641,9	642,2
	Foord et al. ^[16]	640,9	641,8	642,5
	Di Castro and Polzonetti ^[15]	641,0	641,9	642,6
Splitting Mn 3s	Oku et al. ^[5]	5,8	5,2	4,7
	Foord et al. ^[16]	6,1	5,5	4,5
	Di Castro and Polzonetti ^[15]	6,1	5,4	4,5

Tabela 3 – Dados de splitting do Mn 3s e da largura à meia altura (lma) e da EL do Mn $2p_{3/2}$

	Mn $2p_{3/2}$ (EL)	Energia / (eV) Mn $2p_{3/2}$ (lma)	Mn 3s, splitting
Oku et al. ^[5]	641,4		5,3
Di Castro and Polzonetti ^[15]	641,5	4,0	5,3
Murray et al. ^[16]	641,4	3,8	5,6
Resultados apresentados	641,4	3,3	5,5

[5] OKU, M.; HIROKAWA, K.; IKEDA, S.; J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.: 1975, 7, p. 465

[6] MURRAY, J.W.; DILLARD, J.G.; GIOVANOLI, R.; MOERS, H.; STUM, W.; Geochim. Cosmochim. Acta: 1985, 49, p.463;

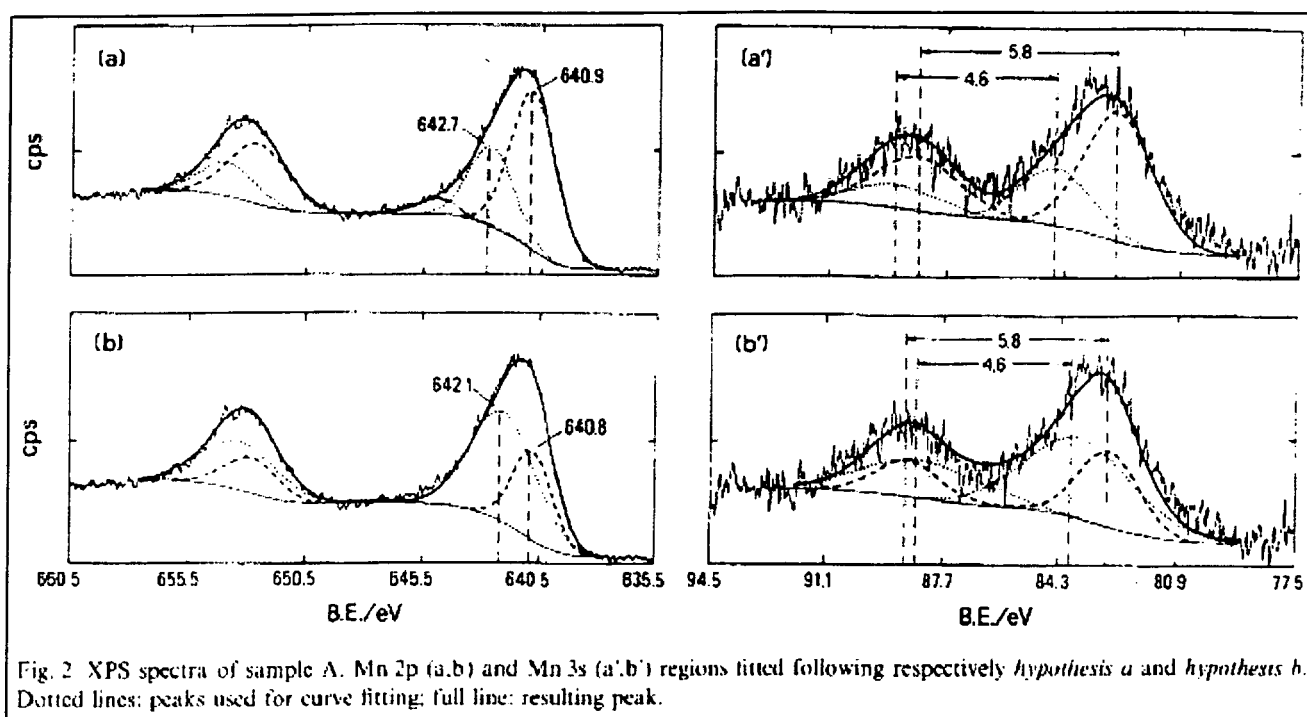
[15] DI CASTRO, V.; POLZONETTI, G.; J. Electron. Relat. Phen.: 1989, 48, P. 117;

[16] FOORD, J.S.; JACKMAN, R.B.; ALLEN, G.C.; Philos. Mag. A.: 1984, 49, p. 657.

Anexo 2

[Ard98CS]

Hipótese a = $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$
 Hipótese b = $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$
 na superfície do Mn_3O_4 (fase tipo-hausmanita)



" In the present work, in order to obtain some new indication about the actual oxidation state of Mn in the external layers, the Mn 2p and 3s peaks are best fitted by using as input parameters the relative intensities of the component peaks respectively pertaining to the two extreme possible oxide compositions: $2\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$ (hypothesis a) and $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ (hypothesis b). The output data, in terms of 2p BE (=EL) and 3s splitting are compared with reference values pertaining to different Mn oxidation states (e.g. Table 2) in order to assess the congruence with the starting hypothesis."

[Ard98CS] [79] ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C.L.; TIRELLI, D.; Mn_3O_4 and $\gamma\text{-MnOOH}$ powders, preparation, phase composition and XPS characterisation, **Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects**: 1998, 134, p. 305 – 312.

Lista de amostras citadas na dissertação e seus respectivos apêndices

Código	Procedência
Mkf023	PEO
Mkf047	Nabirn6 (birnessita da rota 6) lavada até pH 8
Mkf047b	Nabirn6 lavada e seca por 50 min em temperatura ambiente
Mkf047c	Nabirn6 seca sob cerca de 50 °C em estufa
Mkf049	Nabirn6 úmida + CaCl_2 (Inlab Purex) = Cabirn6 = "Cabus"
Mkf050	Nabirn6 úmida + MgSO_4 (P.A. Reagen) = Mgbirn6
Mkf052	(MgSO_4) + Nabirn6) + PEO 1:4 via úmida
Mkf053	(CaCl_2 + Nabirn6) + PEO 1:4 via úmida
Mkf054	(CaCl_2 + Nabirn6) + PEO 1:3
Mkf055	Mkf054 lavada três vezes com água destilada
Mkf056	(MgSO_4 + Nabirn6) + PEO 1:3
Mkf057	Mkf056 lavada três vezes com água destilada
Mkf060	Cabirn6 + solução PEO 0,1 mol L ⁻¹ lavada com metanol (marca Carlo Erba)
Mkf064	Nabirn6 + PEO + 50 mL de acetonitrila seca (repouso por 96 dias)
Mkf065	Nabirn6 após sete meses de síntese
Mkf067	{Nabirn6 + OdA^+ } = OdA^{+2} obtida com repouso de 4 dias, solução homogênea (não-gel) – VIA ÚMIDA
Mkf068	Nabirn6 + ($\text{OdA}+\text{HCl}$) gel aquecido a 120 °C
Mkf069	Nabirn6+ sal OdA plaquinha 067 após 4 dias, cor bege acizentada metálica clara – VIA ÚMIDA
Mkf072	(Nabirn6 + OdA^+) = OdA^{+1} obtida com agitação magnética e aquecimento a 100 °C, aspecto de gel – VIA ÚMIDA
Mkf073	072 após duas lavagens com água destilada: flocos pretos ex-sobrenadantes – VIA ÚMIDA
Mkf075	Sal de OdA^+ gel branco aquecido a 78 °C
Mkf076	Sal de HeA^+ da titulação
Mkf077	{Nabirn6 + HeA^+ 1 (com exagero de 30x)} após 3ª lavagem
Mkf078	{Nabirn6 + HeA^+ 2 (com um excesso de apenas de 3x)} após 3ª lavagem
Mkf079	Octadecilamina pura Merck
Mkf080	{Nabirn6 + HeA^{+2} 0,10 mol L ⁻¹ (com um excesso de apenas de 3x)} agitada 20 h
Mkf082	OdA pura + Cabirn6 úmida + T_2 de 79 °C por 6 h – 0,08 g OdA – VIA SECA 1:2
Mkf083	OdA pura + Cabirn6 úmida + T_1 de 79 °C por 6 h – 0,14 g OdA – VIA SECA 2:1
Mkf084	Nabirn6 + HeA^+ 0,10 mol L ⁻¹ repouso 24 h
Mkf085	OdA + (Cabirn6 úmida) + 150 °C por 6h, após 4 dias – VIA SECA 2:1
Mkf086	Mkf083 lavada 3x com água QUENTE destilada (VIA SECA 2:1)
Mkf088	Mkf084 lavada (1x quando recém preparada + 2x dia seguinte) com água destilada
Mkf089	Mkf082 lavada 4 vezes com água destilada fria (por filtração), cor cinza – VIA SECA 1:2
Mkf090	Mkf082 lavada 4 vezes com água quente (por filtração), cor cinza – VIA SECA 1:2
Mkf091	(Nabirn6 + MeA^+ 0,1 mol L ⁻¹ , com excesso 3x) sem lavar, após 5 dias em repouso
Mkf092	(Nabirn6 + MeA^+ 0,1 mol L ⁻¹ , com excesso 3x) lavada 4 vezes com água destilada, após 4 dias em repouso
Mkf095	(Nabirn6 + HeA^+ 0,10 mol L ⁻¹) – SEM EXCESSO, agitada 30 min

Código	Procedência (continuação 1)
Mkf098	(Na _{0,1} birn6 + 0,1 mol de PoA ⁺) agitado 2 min manualmente
Mkf101	Mkf095 – SEM EXCESSO lavado ~ 3 vezes com água destilada
Mkf103	Mkf098 lavado 2 vezes com água destilada
Mkf105	[Co ^{III} (en) ₃]I ₃ + Na _{0,1} birn 0,23:1 g reagido 5 min com leve agitação manual
Mkf106	105 lavado 2 ou 3 vezes com água destilada no mesmo dia da reação de “5 min”, o RX foi feito após 5 dias secando na plaquinha, daí o sólido apresentou duas cores: grande quantidade marrom e laterais laranja.
Mkf107	Nabirn6, pH8-9 após mais 2 meses de envelhecimento = 1 ano de armazenamento
Mkf108	<Co> + Na _{0,1} birn + (PoA ⁺ 0,1 mol L ⁻¹ adicionado de 5 em 5 mL até 20 mL) 0,09:1:0,37 como a razão da massa em gramas
Mkf109	<Co> + Na _{0,1} birn6 0,08:1 g
Mkf110	109 lavado 2 vezes com água destilada
Mkf113	<Cr> + Na _{0,1} birn6 0,28:1 g com 1 dia de reação e 3 dias secando sobre uma plaquinha de vidro
Mkf114	<Cr> + Na _{0,1} birn6 0,17:1 g
Mkf115	<Cr> + Na _{0,1} birn6 + (PoA ⁺ 0,1 mol.L ⁻¹) 0,06:1:0,19 g
Mkf117	<Cr> = [Cr(H ₂ NCONH ₂) ₆]Cl ₃ .H ₂ O verde, belos cristais brilhantes após secar a temperatura ambiente por uma noite.
Mkf119	[Co ^{III} (en) ₃]I ₃ seco em temperatura ambiente
Mkf120	113 lavado 3 x com água destilada até a cor do meio aquoso passar de verde para incolor
Mkf121	114 lavado 3 x com água destilada até a cor do meio aquoso passar de verde para incolor
Mkf122	115 lavado 3 x com água destilada até a cor do meio aquoso passar de verde para incolor
Mkf123	HeA ⁺ +Na _{0,1} birn – SEM EXCESSO, ambas em repouso um mês e lavada com água destilada
Mkf124	OdA ²⁺ + Na _{0,1} birn6 solução marrom após 4 meses de reação...067
Mkf125	OdA ¹⁺ + Na _{0,1} birn ex-gel após 4 meses de reação (072, 073)
Mkf127	105 após 12 dias de repouso em contato com a água-mãe
Mkf128	109 após 12 dias de repouso em contato com a água-mãe
Mkf129	128 lavado 3x com água destilada após 13 dias em contato com a água-mãe
Mkf130	127 lavado 3x com água destilada após 13 dias em contato com a água-mãe
Mkf132	(OdA ¹⁺ + Nabirn6) + Nabirn (ex-pH14) resíduos de água de lavagem (pH8) com duas semanas de contato
Mkf134	113 <Cr> lavado 3 x com água destilada após 14 dias em contato com a água-mãe
Mkf135	114 <Cr> lavado 3 x com água destilada após 14 dias em contato com a água-mãe
Mkf136	115 <Cr> lavado 3 x com água destilada após 14 dias em contato com a água-mãe
Mkf137	134 lavado 3x com água destilada
Mkf138	135 lavado 3x com água destilada
Mkf139	136 lavado 3x com água destilada

Código	Procedência (continuação 1)
Mkf140	Solução de tiouréia (Tu) adicionada à uma solução de AgNO ₃ lavada com álcool etílico P.A.
Mkf141	AgNO ₃ 0,12 mol L ⁻¹ + Tu sólida
Mkf143	(AgNO ₃ +Tu) cor branco leite, lavado duas vezes com etanol p.a
Mkf144	0,5 mL mkf143 + Nabirn 1 mL em massa, sem lavar
Mkf145	144 lavado 3x com água destilada
Mkf148	[Ni ^(III) (en) ₃]Cl ₂ .2H ₂ O sintetizado e seco por 11 dias em Temperatura ambiente = <Ni>
Mkf150	<Ni> + Na _{0,1} birn 0,5:1 g após 41 h de reação
Mkf151	<Ni> + Na _{0,1} birn 0,2:1 g após 41 h de reação
Mkf152	<Ni> + Na _{0,1} birn 0,1:1 g após 41 h de reação
Mkf154	150 lavado 3x com água destilada
Mkf155	151 lavado 3x com água destilada
Mkf156	152 lavado 3x com água destilada
Mkf159	150 após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso
Mkf160	151 após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso
Mkf161	152 após quase um mês (29 dias) em contato com a solução-mãe em repouso
Mkf164	160 lavado três vezes com água destilada
Mkf165	161 lavado três vezes com água destilada
Mkf176	109 após 2 meses em repouso e lavado três vezes com água destilada
Mkf177	123 após 2 meses em repouso e lavado quatro vezes com água destilada
Mkf205	177 após TGA 900 °C
Mkf206	176 após TGA 900 °C
Mkf207	107 após TGA 900 °C
Período:	Kutzmarc@gmx.net
2001-2003	Kutzmarc@quimica.ufpr.br

Mkf significa amostras preparadas pela aluna **Márcia Kutz** orientada pelo Prof. Dr. Fernando.